

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. November 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/88079 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 17/02**

BAYERSDÖRFER, Rolf [DE/DE]; Am Nettchesfeld 17, 40589 Düsseldorf (DE). **BIRNBRICH, Paul** [DE/DE]; Untenitter 3, 42719 Solingen (DE). **SEMRAU, Markus** [DE/DE]; Ilooweg 7, 24644 Timmaspe (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05193

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Mai 2001 (08.05.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität:

100 24 261.8 17. Mai 2000 (17.05.2000) DE
101 07 217.1 16. Februar 2001 (16.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RÄHSE, Wilfried** [DE/DE]; Bahnenstrasse 168, 40598 Düsseldorf (DE).



(54) Title: WASHING OR CLEANING AGENT SHAPED BODIES

WO 01/88079 A1

(57) Abstract: The invention relates to washing or cleaning agent shaped bodies that are mechanically stable, have an excellent rate of dissolution and a completely novel appearance. The novel washing or cleaning agent shaped bodies comprise solid(s) and gas(es) and optionally other washing or cleaning agent components. The shaped body consists of gas-filled cells (pores) that are defined by solid dividing walls. Preferred washing or cleaning agent shaped bodies in the form of solid foams have a content of 40 to 90 % by weight of one or more water-soluble polymers, 10 to 60 % by weight of one or more substances from the group of builders, acidifying agents, chelate complexing agents, plaque-inhibiting polymers or non-ionic tensides as well as 0 to 50 % by weight of one or more adjuvants and/or fillers.

(57) Zusammenfassung: Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die mechanische Stabilität mit guter Lösegeschwindigkeit und einer völlig neuen Optik verbinden, umfassen Feststoff(e) und Gas(e) sowie gegebenenfalls andere Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile, wobei der Formkörper aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper in Form fester Schäume weisen einen Gehalt von 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymere, 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside sowie 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfs- und/oder Füllstoffe auf.

WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER

„Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper“

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, welche eine neuartige Struktur aufweisen.

Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und haben sich aufgrund ihrer Vorteile auch im Handel und beim Verbraucher durchgesetzt.

Die übliche Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern umfaßt die Herstellung partikelförmiger Vorgemische, die durch dem Fachmann bekannte Tablettierverfahren zu Tabletten verpreßt werden. Diese Herstellungsweise hat jedoch deutliche Nachteile, da druckempfindliche Inhaltsstoffe während der Herstellung geschädigt werden können. Bislang konnten diese Inhaltsstoffe wie z.B. verkapselte Enzyme usw. nicht ohne Aktivitätsverlust in Tabletten eingearbeitet werden. In manchen Fällen war sogar mit einer Instabilität oder völligen Inaktivität zu rechnen.

Zusätzlich bedingt die Angebotsform der verpreßten Tablette, daß die Inhaltsstoffe in direkter physikalischer Nähe zueinander stehen, was bei miteinander unverträglichen Substanzen zu unerwünschten Reaktionen, Instabilitäten, Inaktivitäten oder Verlust an Aktivsubstanz führt.

Auch führt die starke Verdichtung in dieser Angebotsform dazu, daß sich die Löslichkeit verringert. Generell besteht eine Dichotomie zwischen genügender Härte (d.h. Handhabungssicherheit bei Verpackung, Transport und Anwendung) und hinreichend schnellen Zerfalls- und Auflösegeschwindigkeiten.

Zur Lösung der vorstehend genannten Probleme wurde im Stand der Technik vorgeschlagen, mehrphasige Tabletten bereitzustellen, bei denen mehrere Schichten aufeinander gepreßt werden. Hierbei sollten Unverträglichkeiten zwischen Inhaltsstoffen durch Trennung ausgeschlossen werden. Dies hat aber den Nachteil, daß die unteren Schichten einer mehrfachen Druckbelastung ausgesetzt sind, was zu verschlechterter Löslichkeit führt. Außerdem wurden die genannten Probleme damit nicht vollständig gelöst, da mehr als dreischichtige Tabletten mit vernünftigem technischem Aufwand nicht hergestellt werden können.

Ein weiterer Lösungsansatz ist den internationalen Patentanmeldungen **WO99/06522**, **WO99/27063** und **WO99/27067** zu entnehmen. Hier wird vorgeschlagen, Tabletten aus verpreßten und nicht-verpreßten Anteilen bereitzustellen und druckempfindliche Substanzen in die nicht-

verpreßten Anteile zu inkorporieren. Allerdings wird auch hier die Problematik bei gleichzeitiger Inkorporation und Trennung mehrerer druckempfindlicher Inhaltsstoffe nicht gelöst.

Zusätzlich besteht das Problem, daß sich druck- und temperaturempfindliche Inhaltsstoffe auch nach der Lehre dieser Schrift nicht ohne Aktivsubstanzverlust einarbeiten lassen, da die nicht-verpreßten Anteile über den Weg der Schmelze in die Formkörper inkorporiert werden. Auch die optische Originalität der nach der Lehre dieser Schriften hergestellten Tabletten ist gering, was die Verbraucherakzeptanz gegenüber herkömmlichen Tabletten nicht erhöht. Vorschläge zur Löslichkeitsverbesserung der einzelnen Phasen beschränken sich in diesem Stand der Technik auf die herkömmlichen Wege wie Inkorporation von Sprengmitteln oder Verringerung der Härte der verpreßten Anteile.

Es bestand daher nach wie vor das Bedürfnis, verbesserte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, die ein Höchstmaß an mechanischer Stabilität mit guter Löslichkeit verbinden und auch bei Ausgestaltungsformen mit mehr als drei Phasen die wirtschaftliche Herstellung und die Einarbeitung druckempfindlicher Inhaltsstoffe gestatten. Die zu entwickelnde Angebotsform sollte dabei neben den technischen Vorteilen auch durch optische Originalität eine hohe Verbraucherakzeptanz bewirken.

Es wurde nun gefunden, daß sich Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper herstellen lassen, die ganz oder teilweise Strukturen fester Schäume aufweisen, welche ein Höchstmaß an mechanischer Stabilität mit einer gravierend verbesserten Lösegeschwindigkeit und einer völlig neuen Optik verbinden.

Eine erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind daher Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, umfassend Feststoff(e) und Gas(e) sowie gegebenenfalls andere Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile, bei denen der Formkörper aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen mindestens eine Phase des Formkörpers Feststoff(e) und Gas(e) sowie gegebenenfalls andere Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile umfaßt, wobei diese Phase aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besteht also der gesamte Formkörper oder mindestens eine Phase mehrphasiger Formkörper aus gasgefüllten Zellen (Poren), welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden. Solche Gebilde können vereinfacht auch als „feste Schäume“ bezeichnet werden. Im Zusammenhang mit den Begriffen „Schaum“ oder „Zwischenwände der gasgefüllten Zellen“ bezeichnet der Begriff „fest“ den Aggregatzustand der Zwischenwand bei 25°C

und 1013,25 mbar. Dieser Begriff bezieht ausdrücklich nur darauf, daß die Zwischenwände unter den genannten physikalischen Bedingungen nicht mehr flüssig sind und schließt sowohl starre als auch flexible Wandungen ein. Anschaulich fallen sowohl die als Polsterschaum bekannten Polyurethan-Weichschäume als auch die zu Dichtungszwecken im Baugewerbe eingesetzten Polyurethan-Hartschäume oder Styropor® in die Kategorie der gasgefüllten Zellen, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden.

Wenn die Volumenkonzentration des den Schaum bildenden Gases bei homodisperser Verteilung kleiner als 74% ist, so sind die Gasblasen wegen der oberflächenverkleinernden Wirkung der Grenzflächenspannung kugelförmig. Oberhalb der Grenze der dichtesten Kugelpackung werden die Blasen zu polyedrischen Lamellen deformiert, die von ca. 4–600 nm dünnen Häutchen begrenzt werden. Die Zellstege, verbunden über sogenannte Knotenpunkte, bilden ein zusammenhängendes Gerüst. Zwischen den Zellstegen spannen sich die Schaumlamellen (geschlossenzelliger Schaum). Werden die Schaumlamellen zerstört oder fließen sie am Ende der Schaumbildung in die Zellstege zurück, erhält man einen offenzelligen Schaum. Schäume sind thermodynamisch instabil, da durch Verkleinerung der Oberfläche Oberflächenenergie gewonnen werden kann. Die Stabilität und damit die Existenz der erfindungsgemäßen Schäume ist somit davon abhängig, wie weit es gelingt, ihre Selbstzerstörung zu verhindern.

Zur Erzeugung der Schäume wird in bevorzugten Ausführungsformen das gasförmige Medium in die Flüssigkeiten eingeblasen, oder man erreicht die Aufschäumung durch heftiges Schlagen, Schütteln, Verspritzen oder Rühren der Flüssigkeit in der betreffenden Gasatmosphäre. Aufgrund der leichteren und besser kontrollier- und durchführbaren Aufschäumung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Schaumerzeugung durch das Einblasen des gasförmigen Mediums („Begasung“) gegenüber den anderen Varianten deutlich bevorzugt. Die Begasung erfolgt dabei je nach gewünschter Verfahrensvariante kontinuierlich oder diskontinuierlich über Lochplatten, Sinterscheiben, Siebeinsätze, Venturidüsen, Inline-Mischer, Homogenisatoren oder andere übliche Systeme. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind auch selbstaufschäumenden Systeme, bei denen das aufschäumende Gas durch chemische Reaktion der Komponenten untereinander gebildet wird, bevorzugt. Noch bevor der Schaum kollabiert, erstarren die flüssigen, halbflüssigen oder hochviskosen Zellstege zu Feststoffen, wodurch der Schaum stabilisiert und ein „fester Schaum“ gebildet wird.

Als gasförmiges Medium zum Aufschäumen können beliebige Gase oder Gasgemische eingesetzt werden. Beispiele für in der Technik eingesetzte Gase sind Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase und Edelgasgemische wie beispielsweise Helium, Neon, Argon und deren Mischungen, Kohlendioxid usw.. Aus Kostengründen wird erfindungsgemäß vorzugsweise Luft als gasförmiges Medium eingesetzt. Wenn die aufzuschäumenden Komponenten oxidationsstabil sind, kann das gasförmige Medium auch ganz oder teilweise aus Ozon bestehen, wodurch oxidativ zerstörbare Verunreini-

gungen oder Verfärbungen in den aufzuschäumenden Medien beseitigt oder ein Keimbefall dieser Komponenten verhindert werden können.

Die erfindungsgemäßen Formkörper bzw. die betreffenden Phase(n) der erfindungsgemäßen Formkörper können aus relativ großen gasgefüllten Zellen mit festen Zellstegen bestehen, es ist aber ebenso möglich, daß die Porengröße klein ist. Optisch reizvoll können auch Formkörper (oder Teile davon) sein, die in einer „Matrix“ aus vielen gasgefüllten Zellen mit kleinem Durchmesser einige große Zellen aufweisen, die sich an den Randbereichen des Formkörpers (oder der Phase) als größere Kavitäten deutlich von der Matrix der kleineren Kavitäten abheben.

Unabhängig von der Porengröße sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Verhältnis des mittleren Durchmessers der gasgefüllten Zellen zum mittleren Durchmesser der festen Zwischenwände mindestens 1:2, vorzugsweise mindestens 5:1, besonders bevorzugt mindestens 10:1 und insbesondere mehr als 20:1 beträgt.

Es sind also relativ große Poren und relativ dünne feste Zwischenwände erfindungsgemäß bevorzugt. In absoluten Werten sind im Hinblick auf die für Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper üblichen Formkörperdimensionen mit Durchmessern und Höhen von maximal wenigen Zentimetern Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der mittlere Durchmesser der gasgefüllten Zellen 0,005 bis 5 mm, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 mm und insbesondere 0,1 bis 0,3 mm beträgt.

Analog sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der mittlere Durchmesser der festen Zwischenwände 0,001 bis 2 mm, vorzugsweise 0,005 bis 0,3 mm und insbesondere 0,01 bis 0,1 mm beträgt.

In Abhängigkeit von der Größe der gasgefüllten Poren, von der Dicke der Zellstege und von der Menge an Gas bzw. Wandungsmaterial variiert der Gasgehalt eines gegebenen Volumens eines erfindungsgemäßen Formkörpers bzw. einer Phase eines erfindungsgemäßen Formkörpers. Hier sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Volumen der gasgefüllten Zellen mindestens 50 Vol.-%, vorzugsweise mindestens 60 Vol.-% und insbesondere mindestens 70 Vol.-% des Gesamtvolumens des Formkörpers bzw. der Phase ausmacht.

In weiterer Abhängigkeit von der Dichte des Gases in den gasgefüllten Poren und der Dichte der Zellstege resultiert für die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bzw. für eine oder mehrere Phase(n) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper eine bestimmte Dichte, die vorteilhafterweise deutlich unterhalb der Dichte herkömmlicher, mittels Preßtechnologie hergestellter Formkörper liegt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte

Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper bzw. die Phase eine Dichte von 0,01 bis 1,0 gcm⁻³, vorzugsweise von 0,05 bis 0,7 gcm⁻³ und insbesondere von 0,1 bis 0,3 gcm⁻³ aufweist.

Wie weiter oben bereits erwähnt, wird als gasförmiges Medium hierbei vorzugsweise Luft eingesetzt. Es ist aber auch möglich, andere Gase oder Gasgemische als Füllung der gasgefüllten Zellen einzusetzen. Beispielsweise kann es bevorzugt sein, reinen Sauerstoff oder die als Füllgas einzusetzende Luft über einen Ozonisator zu leiten, bevor das Gas zur Füllung der Poren eingesetzt wird. Auf diese Weise kann man Gasgemische herstellen, die beispielsweise 0,1 bis 4 Gew.-% Ozon enthalten. Der Ozongehalt des Gases führt dann zur oxidativen Zerstörung unerwünschter Bestandteile in den aufzuschäumenden Medien. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die gasgefüllten Zellen ein oder mehrere Gase aus der Gruppe der Edelgase, Kohlendioxid, Stickstoff, Distickstoffoxid, Sauerstoff, Ozon, Dimethylether und Luft enthalten.

Die Zellstege der erfindungsgemäßen Formkörper bzw. Formkörperphasen bestehen aus Substanzen oder Substanzgemischen, welche bei 25°C und 1013,25 mbar fest sind. Im Hinblick auf die großtechnische und kostengünstige Herstellbarkeit sind hierbei Feststoffe als Material für die Zellstege bevorzugt, welche sich durch Auflösung, Suspendieren, Emulgieren, Schmelzen usw. in eine Flüssigkeit oder hochviskose Masse überführen lassen, welche dann durch Zugabe von Füllgas (siehe oben) aufgeschäumt wird, wobei der entstehende Schaum vorzugsweise durch Erkalten, Verdampfen von Lösungsmittel, zeitlich verzögerte Lösungsmittelbindung, Kristallisation, chemische Reaktion (insbesondere Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition), Änderung der rheologischen Eigenschaften oder Strahlenhärtung erfolgt.

Als Material für die Zellstege bieten sich daher besonders Polymere an, die entweder in Form konzentrierter Lösungen oder Suspensionen aufgeschäumt werden, oder aus ihren Monomeren erst während des Aufschäumens gebildet werden. Bei den Polyurethanen entsteht darüber hinaus das Aufschäumgas durch Reaktion der Ausgangsstoffe für das Wandmaterial.

Selbstverständlich können als Wandungsmaterial nicht nur Reinstoffe, sondern auch Stoffgemische eingesetzt werden. So ist es beispielsweise möglich, aus Diisocyanaten und Diolen ein wasserlösliches Polyurethan herzustellen und aufzuschäumen, das als Wandmaterial dient. Werden dem Reaktionsansatz weitere Stoffe (z.B. Farbstoffe, Duftstoffe, Enzyme, optische Aufheller, Silberschutzmittel, Tenside, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren usw.) zugemischt, werden diese in die Wandungen inkorporiert und bei der Auflösung der Formkörper unter Anwendungsbedingungen freigesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß die festen Zwischenwände einen oder mehrere Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltstoffe, vorzugsweise aus den Gruppen der Tenside, Gerüststoffe, Cobuilder, Polymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, optischen Aufheller, Farb- und Duftstoffe und/oder Desintegrationshilfsmittel enthalten.

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bestehen die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper ganz (einphasige Formkörper) oder teilweise (mindestens eine Phase mehrphasiger Formkörper) aus wasserlöslichen Polymeren, welche in Mischung mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln sowie gegebenenfalls Hilfs- und/oder Füllstoffen vorliegen. Solche Polymerschäume können erfindungsgemäß als Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. als Komponente hierfür eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper (feste Schäume), die einen Gehalt von

- a) 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymere,
- b) 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside,
- c) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfs- und/oder Füllstoffe

aufweisen.

Die Zellstege der erfindungsgemäßen festen Schäume bzw. Formkörperphasen bestehen aus Substanzen oder Substanzgemischen, welche bei 25°C und 1013,25 mbar fest sind. Im Hinblick auf die großtechnische und kostengünstige Herstellbarkeit sind hierbei Feststoffe als Material für die Zellstege bevorzugt, welche sich durch Auflösung, Suspendieren, Emulgieren, Schmelzen usw. in eine Flüssigkeit oder hochviskose Masse überführen lassen, welche dann durch Zugabe von Füllgas (siehe oben) aufgeschäumt wird, wobei der entstehende Schaum vorzugsweise durch Erkalten, Verdampfen von Lösungsmittel, zeitlich verzögerte Lösungsmittelbindung, Kristallisation, chemische Reaktion (insbesondere Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition), Änderung der rheologischen Eigenschaften oder Strahlenhärtung erfolgt.

Als Material für die Zellstege werden erfindungsgemäß daher wasserlösliche Polymere eingesetzt, die entweder in Form konzentrierter Lösungen oder Suspensionen aufgeschäumt werden, oder aus ihren Monomeren erst während des Aufschäumens gebildet werden. Bei den Polyurethanen entsteht darüber hinaus gegebenenfalls das Aufschäumgas durch Reaktion der Ausgangsstoffe für das Wandmaterial. Selbstverständlich ist auch ein Aufschäumen von geschmolzenen Mischungen

aus den wasserlöslichen Polymeren und den weiteren Inhaltsstoffen der erfindungsgemäß fe-
sten Schäume möglich.

Als Inhaltsstoff a) enthalten die bevorzugten erfindungsgemäß Wasch- oder Reinigungsmittel-
formkörper in Form fester Schäume wasserlösliche(s) Polymer(e). Wasserlösliche Polymere im
Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5
Gew.-% löslich sind. Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung be-
stimmte wasserlösliche Polymere eingesetzt. Hierbei sind erfindungsgemäß Schäume bevorzugt,
bei denen das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus:

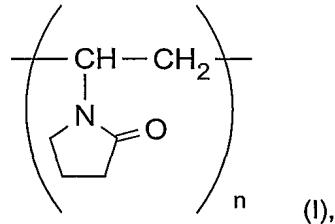
- i) Polyacrylsäuren und deren Salzen
- ii) Polymethacrylsäuren und deren Salzen
- iii) Polyvinylpyrrolidon,
- iv) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymeren,
- v) Celluloseethern
- vi) Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen und ihren Copolymeren
- vii) Ppropfcopolymeren aus Polyethylenglykolen und Vinylacetat
- viii) Alkylacrylamid/Acrysäure-Copolymeren und deren Salzen
- ix) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- x) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xi) Alkylacrylamid/Acrysäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure -Copolymeren und deren
Salzen
- xii) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure -Copolymeren und
deren Salzen
- xiii) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure-Copolymeren
und deren Salzen
- xiv) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-
Copolymeren und deren Salzen
- xv) Copolymeren aus
 - xiii-i) ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
 - xiii-ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
- xvi) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrysäure-Copolymere sowie deren Alkali-
und Ammoniumsalze
- xvii) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Al-
kali- und Ammoniumsalze
- xviii) Methacroylethylbetaein/Methacrylat-Copolymere
- xix) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
- xx) Acrysäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere

- xxi) Ppropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglykolen
- xxii) gepropften Copolymere aus der Copolymerisation von
 - xx-i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - xx-ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- xxiii) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:
 - xxi-i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - xxi-ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - xxi-iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols.

Die einzelnen vorstehend genannten Polymere werden nachfolgend näher beschrieben:

Poly(meth-)acrylsäuren sowie deren Salze werden weiter unten bei den Cobuildern ausführlich beschrieben.

Polyvinylpyrrolidone iii), werden beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte Polymere im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allgemeinen Formel (I)

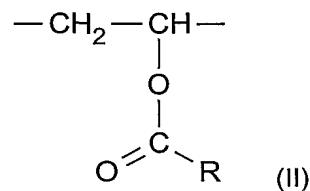


die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygrosko-

pische Pulver oder als wässrige Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere IV), werden beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte Polymere.

Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (II)

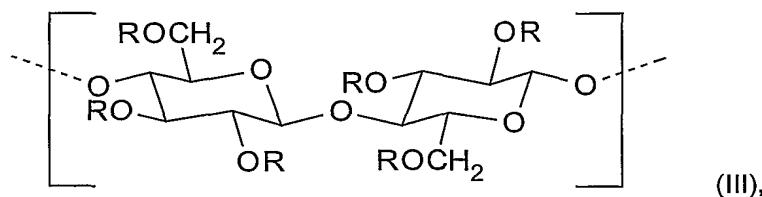


als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere ($\text{R} = \text{CH}_3$) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II)

Als Celluloseether v) kommen insbesondere Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden, in Betracht.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (III) beschreiben,



in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den

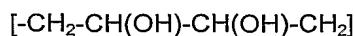
molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucosid-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucosid-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wässrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Weitere besonders bevorzugt einsetzbare wasserlösliche Polymere sind Polyvinylacetale, Polyvinylalkohole und ihre Copolymere. Unter diesen sind Homopolymere von Vinylalkohol, Copolymere von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren bevorzugt, so daß erfahrungsgemäß Schäume, bei denen das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus Homopolymeren von Vinylalkohol, Copolymeren von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren, bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung darstellen. Homo- oder Copolymere von Vinylalkohol können dabei nicht durch Polymerisation von Vinylalkohol ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OH}$) erhalten werden, da dessen Konzentration im Tautomeren-Gleichgewicht mit Acetaldehyd ($\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$) zu gering ist. Diese Polymere werden daher vor allem aus Polyvinylestern, insbesondere Polyvinylacetaten über polymeranaloge Reaktionen wie Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umesterung mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole als wasserlösliche Polymere besonders bevorzugt. Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Schäume sind dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyvinylalkohol ist, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße Schäume bevorzugt sind, bei denen das wasserlösliche Polymer ein Polyvinylalkohol ist, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Erkol® (Fa. Erkol). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Erkol® 3-83, Erkol® 4-88, Erkol® 5-88 sowie Erkol® 8-88.

Weiter geeignet als wasserlösliche Polymere a) sind Ppropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglykolen. Solche gepropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenoxiden werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenoxide in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einführt.

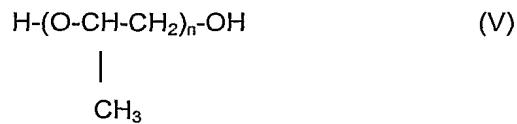
Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methoxy-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Als Polyalkylenoxide kommen insbesondere Polyethylenglykole und Polypropylenglykole in Betracht. Polyethylenglykole sind Polymere des Ethylenglykols, die der allgemeinen Formel IV



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglykol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglykole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglykol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglykole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax[®] PEG 200 (Union Carbide), Emkapol[®] 200 (ICI Americas), Lipoxol[®] 200 MED (HÜLS America), Polyglykol[®] E-200 (Dow Chemical), Alkapol[®] PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol[®] E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Polypropylenglykole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglykols, die der allgemeinen Formel V



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglykol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglykol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglykole gepropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglykole gepropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepropfte und vernetzte Copolymeren aus der Copolymerisation von
 - i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) von Polyethylenglykol und
 - iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglykol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen. Die Monomeren der zweiten Gruppe können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Ppropfpolymeren enthalten sind.

Als Vernetzer werden vorzugsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepropften und vernetzten Copolymeren werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglykol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere sind Copolymeren von Alkylacrylamid mit Acrylsäure, Alkylacrylamid mit Methacrylsäure, Alkylacrylamid mit Methylmethacrylsäure sowie Alkylacryla-

mid/Acrysäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure –Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrysäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure –Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrysäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻ oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrysäure, Methacrysäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrysäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen. Terpolymere von Acrysäure, Methylmethacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat[®]2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer[®] und Amphomer[®] LV-71 (DELFt NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmeth-acrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Geeignete zwitterionische Polymere sind beispielsweise Acrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid/Acrysäure- bzw. -Methacrysäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacryloyl-ethylbetaein/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette[®] (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

Erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn[®] (NATIONAL STARCH), Luviset[®] (BASF) und Gafset[®] (GAF) im Handel sind. Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (VI) auf:



- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden.
- Ppropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglykolen

Solche gepropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglykolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglykole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einröhrt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methoxy-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Die vorstehend beschriebenen gepropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglykol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

Auch durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere sind erfindungsgemäß als Inhaltsstoff a) geeignet:

- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie $-O-$, $-NH-$, $-S-$ unterbrochen sein können.

Eine weitere besonders bevorzugte Klasse von Polymeren, die in den erfindungsgemäßen festen Schäumen als Inhaltsstoff a) enthalten sein können, sind Polyurethane. Polyurethane sind wasserlöslich im Sinne der Erfindung, wenn sie bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

Die Polyurethane bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Monomertypen,

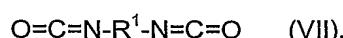
- einer Verbindung (A) mit mindestens 2 aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül und
- einem Di- oder Polyisocyanat (B).

Bei den Verbindungen (A) kann es sich beispielsweise um Diole, Triole, Diamine, Triamine, Polyetherole und Polyesterole handeln. Dabei werden die Verbindungen mit mehr als 2 aktiven Wasserstoffatomen üblicherweise nur in geringen Mengen in Kombination mit einem großen Überschuß an Verbindungen mit 2 aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

Beispiele für Verbindungen (A) sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Butylenglykole, Di-, Tri-, Tetra- und Poly-Ethylen- und -Propylenglykole, Copolymeren von niederen Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, Ethylendiamin, Propylenediamin, 1,4-Diaminobutan, Hexamethylendiamin und α,ω -Diamine auf Basis von langkettigen Alkanen oder Polyalkylenoxiden.

Polyurethane, bei denen die Verbindungen (A) Diole, Triole und Polyetherole sind, können erfindungsgemäß bevorzugt sein. Insbesondere Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit Molmassen zwischen 200 und 3000, insbesondere zwischen 1600 und 2500, haben sich in einzelnen Fällen als besonders geeignet erwiesen. Polyesterole werden üblicherweise durch Modifizierung der Verbindung (A) mit Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Adipinsäure erhalten.

Als Verbindungen (B) werden überwiegend Hexamethylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) und insbesondere Isophorondiisocyanat eingesetzt. Diese Verbindungen lassen sich durch die allgemeine Formel VII beschreiben:



in der R^1 für eine verbindende Gruppierung von Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Methylen-Ethylen- Propylen-, Butylen, Pentylen-, Hexylen usw. -Gruppe steht. In den vorstehend genannten, technisch am meisten eingesetzten Hexamethylendiisocyanat (HMDI) gilt $R^4 = (CH_2)_6$, in 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI) steht R^4 für $C_6H_5-CH_3$, in 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) für

$C_6H_4-CH_2-C_6H_4$) und in Isophorondiisocyanat steht R^4 für den Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexenon).

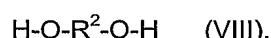
Weiterhin können die erfindungsgemäß verwendeten Polyurethane noch Bausteine wie beispielsweise Diamine als Kettenverlängerer und Hydroxycarbonsäuren enthalten. Dialkyolcarbonsäuren wie beispielsweise Dimethylolpropionsäure sind besonders geeignete Hydroxycarbonsäuren. Hinsichtlich der weiteren Bausteine besteht keine grundsätzliche Beschränkung dahingehend, ob es sich um nichtionische, anionischen oder kationische Bausteine handelt.

Bezüglich weiterer Informationen über den Aufbau und die Herstellung der Polyurethane wird ausdrücklich auf die Artikel in den einschlägigen Übersichtswerken wie Römpps Chemie-Lexikon und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bezug genommen.

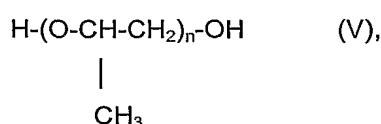
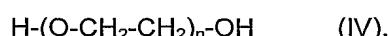
Als in vielen Fällen erfindungsgemäß besonders geeignet haben sich Polyurethane erwiesen, die wie folgt charakterisiert werden können:

- ausschließlich aliphatische Gruppen im Molekül
- keine freien Isocyanatgruppen im Molekül
- Polyether- und Polyesterpolyurethane
- anionische Gruppen im Molekül.

Besonders bevorzugte Polyurethane als Inhaltsstoff a) der erfindungsgemäßen festen Schäume enthalten mindestens anteilsweise Polyalkylenglykoleinheiten im Molekül. Hier sind erfindungsgemäß Schäume besonders bevorzugt, bei denen das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus Polyurethanen aus Diisocyanaten (VII) und Diolen (VIII)



wobei die Diole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglykolen (IV) und/oder Polypropylenglykolen (V)



und R¹ sowie R² unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.

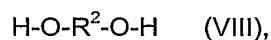
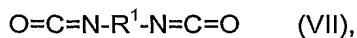
Zusätzlich können die Reaktionsgemische weitere Polyisocyanate enthalten. Auch ein Gehalt der Reaktionsgemische – und damit der Polyurethane – an anderen Diolen, Triolen, Diaminen, Triaminen, Polyetherolen und Polyesterolen ist möglich. Dabei werden die Verbindungen mit mehr als 2 aktiven Wasserstoffatomen üblicherweise nur in geringen Mengen in Kombination mit einem großen Überschuß an Verbindungen mit 2 aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

Bei Zusatz weiterer Diole etc. sind bestimmte Mengenverhältnisse zu den im Polyurethan vorliegenden Polyethylen- und/oder Polypropylenglykoleinheiten zu beachten. Hier sind Polyurethane bevorzugt, bei denen mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% uns insbesondere mindestens 75 Gew.-% der in das Polyurethan einreagierten Diole ausgewählt sind aus Polyethylenglykolen (IV) und/oder Polypropylenglykolen (V).

Sowohl im Falle von Verbindungen der Formel (IV) als auch bei Verbindungen der Formel (V) sind solche Vertreter bevorzugte Monomerbausteine, bei denen die Zahl n für eine Zahl zwischen 6 und 1500, vorzugsweise zwischen 7 und 1200, besonders bevorzugt zwischen 8 und 1000, weiter bevorzugt zwischen 9 und 500 und insbesondere zwischen 10 und 200 steht. Für bestimmte Anwendungen können Polyethylen- und Polypropylenglykole der Formeln (IV) und/oder (V) bevorzugt sein, in denen n für eine Zahl zwischen 15 und 150, vorzugsweise zwischen 20 und 100, besonders bevorzugt zwischen 25 und 75 und insbesondere zwischen 30 und 60 steht.

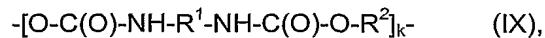
Beispiele für optional weiter in den Reaktionsmischungen zur Herstellung der Polyurethane enthaltene Verbindungen sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Butylenglykole, Ethylen diamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, Hexamethylendiamin und α,ω -Diamine auf Basis von langkettigen Alkanen oder Polyalkylenoxiden. Erfindungsgemäße feste Schäume, bei denen die Polyurethane zusätzliche Diamine, vorzugsweise Hexamethylendiamin und/oder Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise Dimethylolepropionsäure, enthalten, sind bevorzugt.

Diese Aussagen zusammenfassend, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Schäume dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyurethan aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II) ist



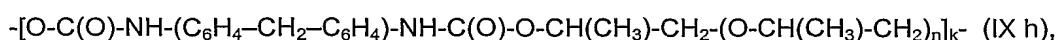
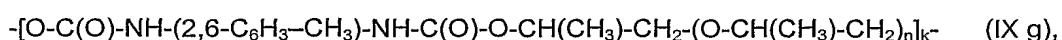
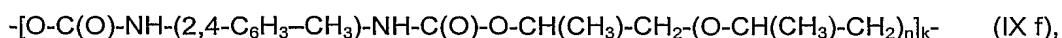
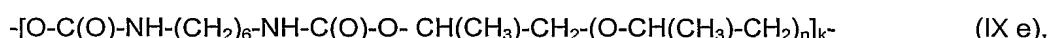
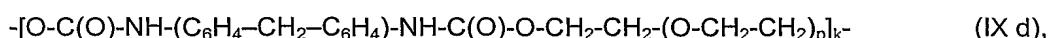
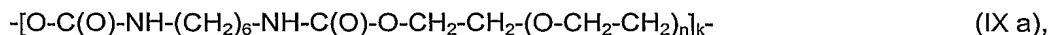
wobei R¹ für eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen-, Pentylen-Gruppe oder für -(CH₂)₆- oder für 2,4- bzw. 2,6-C₆H₃-CH₃, oder für C₆H₄-CH₂-C₆H₄ oder für einen Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexenon) steht und R² ausgewählt ist aus -CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)_n- oder -CH₂-CH₂-(O-CH(CH₃)-CH₂)_n- mit n = 4 bis 1999.

Je nachdem, welche Reaktionspartner man miteinander zu den Polyurethanen umsetzt, gelangt man zu Polymeren mit unterschiedlichen Struktureinheiten. Hier sind erfindungsgemäße Schäume, bei denen das wasserlösliche Polymer ein Polyurethan ist, welches Struktureinheiten der Formel (IX) aufweist



in der R¹ für -(CH₂)₆- oder für 2,4- bzw. 2,6-C₆H₃-CH₃, oder für C₆H₄-CH₂-C₆H₄ steht und R² ausgewählt ist aus -CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)_n- oder -CH(CH₃)-CH₂-(O-CH(CH₃)-CH₂)_n-, wobei n eine Zahl von 5 bis 199 und k eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

Hierbei sind die als bevorzugt beschriebenen Diisocyanate mit allen als bevorzugt beschriebenen Diolen zu Polyurethanen umsetzbar, so daß bevorzugte erfindungsgemäße Schäume Polyurethane enthalten, die eine oder mehrere der Struktureinheiten (IX a) bis (IX h) besitzen:



wobei n eine Zahl von 5 bis 199 und k eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

Wie bereits vorstehend erwähnt, können die Reaktionsmischungen neben Diisocyanaten (VII) und Diolen (VIII) auch weitere Verbindungen aus der Gruppe der Polyisocyanate (insbesondere Triisocyanate und Tetraisocyanate) sowie aus der Gruppe der Polyole und/oder Di- bzw. Polymaine enthalten. Insbesondere Triole, Tetrole, Pentole und Hexole sowie Di- und Triamine können in den Reaktionsmischungen enthalten sein. Ein Gehalt an Verbindungen mit mehr als zwei „aktiven“ H-Atomen (alle vorstehend genannten Stoffklassen mit Ausnahme der Diamine) führt zu einer teilweisen Vernetzung der Polyurethan-Reaktionsprodukte und kann vorteilhafte Eigenschaften wie beispielsweise Steuerung des Auflöseverhaltens, Abriebstabilität oder Flexibilität der erfindungsgemäßen Schäume, Verfahrensvorteile bei der Herstellung etc. bewirken. Üblicherweise beträgt der Gehalt solcher Verbindungen mit mehr als zwei „aktiven“ H-Atomen an der Reaktionsmischung weniger als 20 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Reaktionspartner für die Diisocyanate, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung besitzen die Polyurethane in den erfindungsgemäßen Schäumen Molmassen von 5000 bis 150.000 gmol^{-1} , vorzugsweise von 10.000 bis 100.000 gmol^{-1} und insbesondere von 20.000 bis 50.000 gmol^{-1} .

Die Mengen, in denen das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) in den erfindungsgemäßen festen Schäumen enthalten sind, betragen 40 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf den festen Schaum. Bevorzugte Schäume sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß sie das/die wasserlösliche(n) Polymer(e) in Mengen von 45 bis 87,5 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 55 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%, enthalten.

Als zweiten Inhaltsstoff enthalten die erfindungsgemäßen festen Schäume 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside. Unabhängig von der Art des Inhaltsstoffs b) sind dabei Schäume bevorzugt, die den Inhaltsstoff b) in Mengen von 12,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 17,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% enthalten. Die genannten Stoffklassen sowie bevorzugte Vertreter aus diesen werden nachstehend beschrieben.

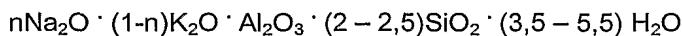
Die wichtigsten Inhaltsstoffe von Textilwaschmitteln oder maschinellen Geschirrspülmitteln sind Gerüststoffe. Als Inhaltsstoff b) in den erfindungsgemäßen Schäumen können dabei alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der

angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertröcknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertröcknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crossfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriposphat (Natrium- bzw. Kalium-tripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren (HPO_3)_n und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm⁻³, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm⁻³). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimesephosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddreellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kalumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat (KPO_3)_x] und ist leicht löslich in Wasser.

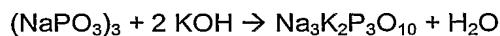
Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm⁻³, Wassererverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm⁻³, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H₂O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm⁻³, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasisches Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm⁻³ und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P₂O₅) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P₂O₅) eine Dichte von 2,536 gcm⁻³ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasisches Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 g/cm³, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836 g/cm³, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 g/cm³ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO-[P(O)(ONa)-O]}_n\text{-Na}$ mit n=3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripoly-

phosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Weitere geeignete Gerüststoffe sind Carbonate, Hydrogencarbonate sowie die Salze von Oligocarbonsäuren, zum Beispiel Gluconate, Succinate und insbesondere Citrate. Erfindungsgemäße Schäume, die als Inhaltsstoff b) einen oder mehrere Gerüststoffe aus der Gruppe Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Trinatriumcitrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Acidifizierungsmittel sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Inhaltsstoff b) geeignet. Stoffe aus dieser Gruppe sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetaldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%). Besonders bevorzugte erfindungsgemäße

Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen b) stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. „zweizähnig“ ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verb. durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbilder sind beispielsweise Polyoxykarbonsäuren, Polyaminen, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Schäume, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

- (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
- (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
- (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
- (iv) Aminophosphonsäuren,
- (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
- (vi) Cyclodextrine

enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylenthylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitritotriessigsäure (NTA),
- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylenediamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) oder Nitritotri(methylenphosphonsäure),

- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren -auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbildner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

Bei den belagsinhibierenden Polymeren als Inhaltsstoff b) sind insbesondere ein oder mehrere belagsinhibierende Polymere aus der Gruppe der kationischen Homo- oder Copolymere, insbesondere Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar; Copolymere von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid, Copolymere von Dimethyldiallylammmoniumchlorid und Acrylamid, Polymere mit Imino-Gruppen, Polymere, die als Monomereinheiten quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen aufweisen, kationische Polymerisate von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranalogen Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen bevorzugt.

Einen weiteren bevorzugten Inhaltsstoff b) stellen bestimmte Sulfonsäuregruppen-haltige Copolymere dar. So sind auch Schäume bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

enthalten, bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel X als Monomer bevorzugt,



in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für –H –CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit –NH₂, -OH oder –COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für –COOH oder –COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

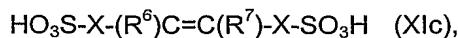
Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel I beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure (R¹ = R² = R³ = H), Methacrylsäure (R¹ = R² = H; R³ = CH₃) und/oder Maleinsäure (R¹ = COOH; R² = R³ = H) bevorzugt.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel XI bevorzugt,



in der R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander für –H –CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit –NH₂, -OH oder –COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für –COOH oder –COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus –(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln XIa, XIb und/oder XIc,



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus –H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus –(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

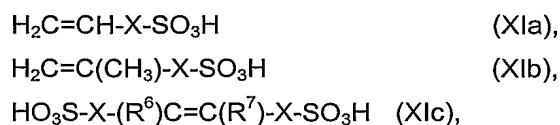
Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₂CH₃) in Formel XIa), 2-Acrylamido-2-propan-sulfonsäure (X = -C(O)NH-C(CH₃)₂ in Formel XIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propan-sulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel XIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-

CH(CH₃)CH₂- in Formel XIb), 3-Meth-acrylamido-2-hy-droxy-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH₂CH(OH)CH₂- in Formel XIb), Allylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel XIa), Methallylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel XIb), Allyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel XIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel XIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen1-sulfonsäure (X = CH₂ in Formel XIb), Styrolsulfonsäure (X = C₆H₄ in Formel XIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel XIa), 3-Sulfopropylacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel XIa), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel XIb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel XIb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH₂- in Formel XIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugte Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

Insbesondere bevorzugte Schäume enthalten als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere aus

- i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
- ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln XIa, XIb und/oder XIc:

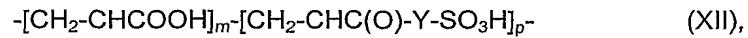


in der R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

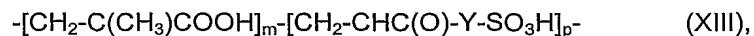
Die Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

So ist beispielsweise ein erfindungsgemäßer Schaum bevorzugt, der ein oder mehrere Copolymeren enthält, die Struktureinheiten der Formel XII



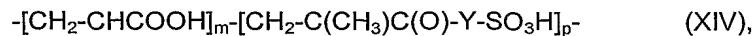
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Verwendung als Inhaltsstoff b) der erfindungsgemäßen Schäume ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß ein oder mehrere Copolymeren verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel XIII

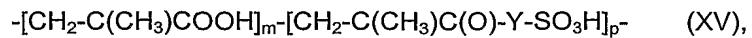


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Schäume bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymeren mit Struktureinheiten der Formel XIV

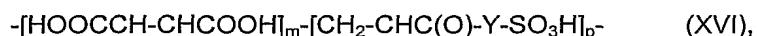


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Schäume bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymeren enthielten, die Struktureinheiten der Formel XV



aufweisen, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel XVI



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, und zu Schäumen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymeren enthalten, die Struktureinheiten der Formel XVII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende feste Schäume, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung in den erfindungsgemäß bevorzugt als Inhaltsstoff b) eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vor-

zugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Schäume sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

Eine weitere Klasse von Stoffen, die sich als Inhaltsstoff b) in den erfindungsgemäßen festen Schäumen eignet, sind nichtionische Tenside. Hier sind erfindungsgemäße Schäume bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) 12,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 17,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside enthalten.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält der erfindungsgemäße Schaum als Inhaltsstoff b) nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als solche nichtionischen Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Als weitere nichtionischen Tenside können vorzugsweise propoxylierte und/oder butoxylierte Niotenside eingesetzt werden, wobei den gemischt alkoxylierten, vorteilhafterweise propoxylierten und ethoxylierten Niotensiden, besondere Bedeutung zukommt. Auch bei diesen Niotensiden beträgt die C-Kettenlänge im Alkylrest vorzugsweise 8 bis 18 C-Atome, wobei C₉₋₁₁-Alkylresten, C₁₂₋₁₃-Alkylresten sowie C₁₆₋₁₈-Alkylresten besondere Bedeutung zukommt. Dabei sind insbesondere Niotenside bevorzugt, welche aus C₉₋₁₁- oder C₁₂₋₁₃-Oxoalkoholen gewonnen wurden. Bei den bevorzugten Niotensiden werden durchschnittlich 1 bis 20 Mol Alkylenoxid (AO) pro Mol Alkohol eingesetzt, wobei AO für die Summe aus EO und PO steht. Besonders bevorzugte Niotenside dieser Gruppe enthalten 1 bis 5 Mol PO und 5 bis 15 Mol EO. Ein besonders bevorzugter Vertreter dieser Gruppe ist ein mit 2 PO und 15 EO alkoxylierter C₁₂₋₂₀-Oxoalkohol, der unter dem Handelsnamen Plurafac® LF 300 (BASF) erhältlich ist.

Anstelle von PO-Gruppen oder in Ergänzung hierzu können bevorzugte Niotenside auch Butylenoxidgruppen aufweisen. Hier sind die vorstehend genannten Alkyreste, insbesondere die Oxoalkoholreste, wiederum bevorzugt. Die Zahl der BO-Gruppen beträgt in bevorzugten Niotensiden 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei die Gesamtzahl an Alkylenoxidgruppen vorzugsweise im Bereich von 10 bis 25 liegt. Ein besonders bevorzugter Vertreter dieser Gruppe ist unter dem Handelsnamen Plurafac® LF 221 (BASF) erhältlich und lässt sich durch die Formel C₁₃₋₁₅-O-(EO)₉₋₁₀(BO)₁₋₂ beschreiben

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fett säuremethylester.

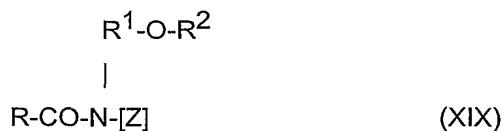
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (XVIII),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (XIX),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Es ist bei den erfindungsgemäßen Schäumen besonders bevorzugt, daß sie ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Hier sind Schäume bevorzugt, die nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugswei-

se oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, in Mengen von 10 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 45 und insbesondere von 25 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperaturhochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist. Entsprechende Schäume, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das/die Niotensid(e) ethoxylierte(s) Niotensid(e) ist/sind, das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n), sind demnach bevorzugt.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

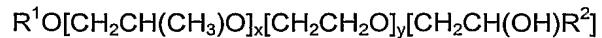
Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, die ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt

bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropyle Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

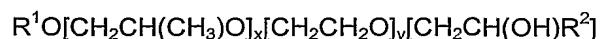
Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropyle/Polyoxyethylen/Polyoxypropyle-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropyle mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropyle, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel

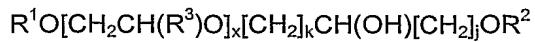


beschreiben, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht. Teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie nichtionische Tenside der Formel



enthalten, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht, sind daher bevorzugt.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x ≥ 2 ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, -CH₃ oder -CH₂CH₃ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

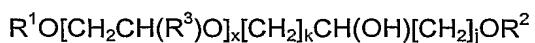
Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls x ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so daß sich die vorstehende Formel zu

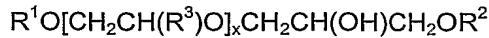


vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesonders von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Zusammenfassend sind Schäume bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

Mit besonderem Vorzug werden Mischungen unterschiedlicher Niotenside in den erfindungsgemäßen Schäumen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hierbei als Inhaltsstoff b) Mischungen von

- nichtionischen Tensiden aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
- nichtionische Tensiden aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischether“).

Die nichtionischen Tenside aus der Gruppe a) wurden bereits weiter oben ausführlich beschrieben, wobei sich besonders C₁₂₋₁₄-Fettalkohole mit 5EO und 4PO und C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit durchschnittlich 9 EO als herausragend erwiesen haben. Mit ähnlichem Vorzug sind auch endgruppenverschlossene Niotenside, insbesondere C₁₂₋₁₈-Fettalkohol-9 EO-Butylether, einsetzbar.

Tenside aus der Gruppe b) zeigen z.B. herausragende Klarspüleffekte und mindern die Spannungsrißkorrosion an Kunststoffen. Weiterhin besitzen sie die Vorteilhafte Eigenschaft, daß ihr Netzverhalten über den gesamten üblichen Temperaturbereich hinweg konstant ist. Besonders bevorzugt sind die Tenside aus der Gruppe b) hydroxylgruppenhaltige alkoxylierte Alkohole.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als nichtionische Tenside auch endgruppenverschlossene Tenside sowie Niotenside mit Butyloxygruppen einsetzbar. Zur ersten Gruppe gehören dabei insbesondere Vertreter der Formel

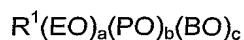


in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, R² für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher optional mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Hydroxygruppen sowie optional mit weiteren Ethergruppen substituiert ist, R³ für –H oder Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-

Butyl oder *tert*-Butyl steht und x Werte zwischen 1 und 40 annehmen kann. R² kann optional alkoxyliert sein, wobei die Alkoxygruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Ethoxy-, Propoxy-, Butyloxygruppen und deren Mischungen.

Bevorzugt sind hierbei Tenside der vorstehend genannten Formel, in denen R¹ für einen C₉₋₁₁ oder C₁₁₋₁₅-Alkylrest steht, R³ = H ist und x einen Wert von 8 bis 15 annimmt, während R² vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkrest steht. Besonders bevorzugte Tenside lassen sich durch die Formeln C₉₋₁₁(EO)₈-C(CH₃)₂CH₂CH₃, C₁₁₋₁₅(EO)₁₅(PO)₆-C₁₂₋₁₄, C₉₋₁₁(EO)₈(CH₂)₄CH₃ beschreiben.

Geeignet sind weiterhin gemischtalkoxylierte Tenside, wobei solche bevorzugt sind, die Butyloxygruppen aufweisen. Solche Tenside lassen sich durch die Formel



beschreiben, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht.

Alternativ können die EO- und PO-Gruppen in der vorstehenden Formel auch vertauscht sein, so daß Tenside der allgemeinen Formel



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht, ebenfalls mit Vorzug einsetzbar sind.

Besonders bevorzugte Vertreter aus dieser Gruppe von Tensiden lassen sich durch die Formeln C₉₋₁₁(PO)₃(EO)₁₃(BO)₁₅, C₉₋₁₁(PO)₃(EO)₁₃(BO)₆, C₉₋₁₁(PO)₃(EO)₁₃(BO)₃, C₉₋₁₁(EO)₁₃(BO)₆, C₉₋₁₁(EO)₁₃(BO)₃, C₉₋₁₁(PO)(EO)₁₃(BO)₃, C₉₋₁₁(EO)₈(BO)₃, C₉₋₁₁(EO)₈(BO)₂, C₁₂₋₁₅(EO)₇(BO)₂, C₉₋₁₁(EO)₈(BO)₂, C₉₋₁₁(EO)₈(BO) beschreiben. Ein besonders bevorzugtes Tensid der Formeln C₁₃₋₁₅(EO)₉₋₁₀(BO)₁₋₂ ist kommerziell unter den Namen Plurafac[®] LF 221 erhältlich. Ein weiteres besonders bevorzugtes Tensid mit 10 EO und 2 BO ist unter dem Handelsnamen Genapol[®] 25 EB 102 verfügbar. Mit Vorzug einsetzbar ist auch ein Tensid der Formel C₁₂₋₁₃(EO)₁₀(BO)₂.

Neben den vorstehend genannten Inhaltsstoffen a) (wasserlösliches Polymer) und b) (Stoff aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside) können die erfindungsgemäßen festen Schäume auch weitere Hilfs- und/oder Füllstoffe enthalten. In bevorzugten erfindungsgemäßen Schäumen stammen diese aus den Gruppen der Farb- und Duftstoffe, Stellmittel, Bindemittel, Feuchthaltemittel und/oder Salze.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie ganz oder teilweise mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den behandelten Substraten wie beispielsweise Geschirrteilen, um diese nicht anzufärben.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den Oberflächen aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. Basacid® Grün oder Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittelkonzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie

Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Schäume an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche oder an anderen behandelten Substraten verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Bind- und Feuchthaltemittel können ebenfalls als Inhaltsstoff c) Bestandteil der erfindungsgemäßen Schäume sein. Hier liegen die Gehalte üblicherweise bei Mengen zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,75 und 7,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten festen Schaum.

Als Salze kommen insbesondere leicht lösliche Salze in Betracht. Besonders bevorzugte Salze weisen Löslichkeiten oberhalb von 200 Gramm Salz in einem Liter deionisierten Wasser von 20°C auf. Als solche bevorzugten Salze zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Schäume eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine ganze Reihe von Verbindungen. Es ist dabei bevorzugt, wenn die Salze noch höhere Löslichkeiten aufweisen, so daß Salze bevorzugt sind, die eine Löslichkeit von mehr als 250 g pro Liter Wasser bei 20°C, vorzugsweise von mehr als 300 g pro Liter Wasser bei 20°C und insbesondere von mehr als 350 g pro Liter Wasser bei 20°C aufweisen.

Es ist erfindungsgemäß möglich, die festen Schäume als Teil eines Wasch- oder Reinigungsmittels zu konfektionieren und sie dann mit weiteren Bestandteilen zu einem fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel zu verbinden. Hierbei bieten sich insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper an, d.h. Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder spezielle Angebotsformen wie Bleichmitteltabletten oder Fleckensalztabletten. Hierbei können herkömmliche, d.h. mittels Preßtechnologie hergestellte Tabletten mit erfindungsgemäßen festen Schäumen verbunden werden, die dann eine auch optisch differenzierte Formkörperphase darstellen.

Selbstverständlich ist es auch möglich, die erfindungsgemäßen festen Schäume so zu formulieren, daß sie für sich allein ein fertiges Wasch- oder Reinigungsmittel darstellen. Hierzu werden als In-

haltsstoff c) die Inhaltsstoffe ausgewählt, die wichtige Funktionen im Wasch- oder Reinigungsprozeß übernehmen, also vornehmlich Tenside aus anderen Tensidklassen (insbesondere anionische und/oder kationische Tenside), Cobuilder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, optische Aufheller, Silberschutzmittel, usw., welche nachfolgend kurz beschrieben werden.

Als organische Cobuilder können in den Schäumen insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextroseäquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethyldiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethyldiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethyldiamintetramethylen-phosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylen-phosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Als anionische Tenside können als Inhaltsstoff c) der erfindungsgemäßen Schäume beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt werden. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfovetsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfetsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hy-

drierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Neben den genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Schäume weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Zur Entfaltung der gewünschten Bleichleistung können die Schäume der vorliegenden Erfindung Bleichmittel enthalten. Hierbei haben sich insbesondere die gebräuchlichen Bleichmittel aus der Gruppe Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumpercarbonat bewährt, wobei letzteres deutlich bevorzugt ist.

„Natriumpercarbonat“ ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxohydrate, welche streng genommen keine „Percarbonate“ (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung $2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$ und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte $2,14 \text{ g cm}^{-3}$, das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Natriumcarbonatperoxohydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung „Natriumpercarbonat“ sich in der Praxis durchgesetzt.

Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wässriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wässrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierhilfsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise Mg^{2+} -Ionen) gefällt. Das ausgefällte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei 90°C getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Pa-

tentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

Bei den eingesetzten Bleichmitteln ist der Gehalt der Schäume an diesen Stoffen vom Einsatzzweck abhängig. Während übliche Universalwaschmittel zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 12,5 und 22,5 Gew.-% Bleichmittel enthalten, liegen die Gehalte bei Bleichmittel- oder Bleichboosterzubereitungsformen zwischen 15 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 22,5 und 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 40 Gew.-%.

Zusätzlich zu den eingesetzten Bleichmitteln können die erfindungsgemäßen Schäume Bleichaktivator(en) enthalten, was im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Bleichaktivatoren werden in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet, um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Wenn die erfindungsgemäßen Schäume Bleichaktivatoren enthalten, enthalten sie, jeweils bezogen auf den gesamten Schaum, zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren. Je nach Verwendungszweck der hergestellten Schäume können diese Mengen variieren. So sind in typischen Universalwaschmitteln Bleichaktivator-Gehalte zwischen 0,5

und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 6 Gew.-% üblich, während Bleichmittelzubereitungen durchaus höhere Gehalte, beispielsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-% aufweisen können. Der Fachmann ist dabei in seiner Formulierungsfreiheit nicht eingeschränkt und kann auf diese Weise stärker oder schwächer bleichende Waschmittel, Reinigungsmittel oder Bleichmittelzubereitungen herstellen, indem er die Gehalte an Bleichaktivator und Bleichmittel variiert.

Ein besonders bevorzugt verwendeter Bleichaktivator ist das N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, das in Wasch- und Reinigungsmitteln breite Verwendung findet. Dementsprechend sind bevorzugte Schäume dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichaktivator Tetraacetylethylendiamin in den oben genannten Mengen eingesetzt wird.

Die Schäume können optische Aufheller vom Typ der Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Die optischen Aufheller werden in den erfindungsgemäßen Schäumen als Inhaltsstoff c) in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Schaum, eingesetzt.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentinus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus

Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanases und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

Zusätzlich können die Schäume als Inhaltsstoff c) auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykoterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Weiter bevorzugte Schäume dadurch gekennzeichnet, daß sie als Inhaltsstoff c) Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkyaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkyaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Schaums, enthalten.

Die genannten Korrosionsinhibitoren können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine enthalten sein, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein

können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorkreinen Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Anstelle von wasserlöslichen Polymeren oder in Ergänzung hierzu können die festen zwischen Zwischenwände der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper auch aus anderen Substanzen bestehen. Idealerweise bestehen die festen Zwischenwände in bevorzugten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern oder Phasen davon vollständig aus Wasch- oder Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen. Im Falle von einigen Stoffklassen lässt sich dies leicht realisieren (hochschmelzende nichtionische Tenside, organische Polymere als Cobuilder), andere Stoffe lassen sich nur schwer in einen Zustand überführen, der die Bildung der festen Schaumstrukturen ermöglicht. In solchen Fällen ist es bevorzugt, eine Matrixsubstanz als Hilfsmittel einzusetzen, die zusammen mit dem betreffenden Aktivstoff in einen schäumbaren Zustand überführt und verschäumt wird. Als Matrixsubstanz bieten sich neben den bereits erwähnten Polymeren (siehe auch weiter unten) schmelzbare Substanzen an, die nachstehend beschrieben werden.

Unter Temperatureinwirkung erweichbare Massen lassen sich einfach konfektionieren, indem die gewünschten weiteren Inhaltsstoffe (vorzugsweise Wasch- oder reinigungsmittelinhaltsstoffe) mit einem schmelz- oder erweichbaren Stoff (vorstehend als Matrixmaterial bezeichnet) vermischt und die Mischung auf Temperaturen im Erweichungsbereich dieses Stoffes erwärmt und bei diesen Temperaturen formgebend verarbeitet wird, wobei ein Schaum entsteht, der durch Abkühlung in einen festen Schaum überführt wird. Besonders bevorzugt werden hierbei als schmelz- oder erweichbare Substanzen Wachse, Paraffine, Polyalkylenglycole usw. eingesetzt. Diese werden nachfolgend beschrieben.

Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen sollten einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die übrigen Inhaltsstoffe der zu verarbeitenden Massen aus Matrixsubstanz und weiteren Inhaltsstoffen keiner zu hohen thermischen Belastung

ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zu mindest leicht erhöhter Temperatur noch einen handhabbaren Formkörper (bzw. Formkörperphase) bereitzustellen. In erfindungsgemäß bevorzugten Massen weisen die schmelz- oder erweichbaren Substanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die schmelz- oder erweichbaren Substanzen keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweisen. Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen weisen vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassoilwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunktes erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen

Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLP (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Besonders bevorzugte schmelz- oder erweichbaren Substanzen in den zu verarbeitenden Massen sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 12.000 besonders bevorzugt und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind. Auch entsprechende Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Zellstege mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthalten, sind bevorzugt. Hierbei sind erfindungsgemäße Formkörper besonders bevorzugt, die in den Zellstegen als einzige schmelz- oder erweichbare Substanzen Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten. Diese Stoffe wurden weiter oben ausführlich beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Zellstege im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt in den Zellstegen enthaltenen schmelz- oder erweichbaren Substanzen, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte (bezogen auf die Gesamtmenge schmelz- oder erweichbarer Substanzen) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten schmelz- oder erweichbaren Substanzen in den Zellstegen ausschließlich aus Paraffinwachs.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsmittelumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysisierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper enthalten in den Zellstegen als schmelz- oder erweichbaren Substanzen mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C, wobei bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß die Zellstege ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthalten.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachs an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Formkörper oder Formkörperebereiche führen, wodurch Poren geöffnet werden und die makroskopische Struktur zusammenbricht.

Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen können neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte das die schmelz- oder erweichbaren Substanzen bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die schäumbare Masse und der daraus gebildete Formkörper bzw. Formkörperbestandteil wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang und läßt sich besonders vorteilhaft anwenden, wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55 °C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus den Klarspülerpartikeln erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70 °C) freigesetzt wird.

Bevorzugte erfindungsgemäße Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als schmelz- oder erweichbaren Substanzen in den Zellstegen ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbe- reich von 40°C bis 75 °C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Masse, enthalten.

Als Matrixmaterial für die Zellstege können die erfindungsgemäßen Formkörper oder Phasen einen oder mehrere Fettstoffe enthalten, wobei bevorzugte Zellstege dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 12,5 bis 85, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 17,5 bis 75 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-% Fettstoff(e) enthalten.

Unter Fettstoffen werden im Rahmen dieser Anmeldung bei Normaltemperatur (20 °C) flüssige bis feste Stoffe aus der Gruppe der Fetalkohole, der Fettsäuren und der Fettsäurederivate, insbesondere der Fettsäureester, verstanden. Umsetzungsprodukte von Fetalkoholen mit Alkylenoxiden sowie die Salze von Fettsäuren zählen im Rahmen der vorliegenden Anmeldung zu den Tensiden (siehe oben) und sind keine Fettstoffe im Sinne der Erfindung. Als Fettstoffe lassen sich erfindungsgemäß bevorzugt Fetalkohole und Fetalkoholgemische, Fettsäuren und Fettsäuregemische, Fettsäureester mit Alkanolen bzw. Diolen bzw. Polyolen, Fettsäureamide, Fettamine usw. einsetzen.

Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper oder Phasen hiervon enthalten als Matrix- material in den zellwänden einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Fetalkohole, der Fett- säuren und der Fettsäureester.

Als Fetalkohole werden beispielsweise die aus nativen fetten und Ölen zugänglichen Alkohole 1- Hexanol (Capronalkohol), 1-Heptanol (Önanthalkohol), 1-Octanol (Caprylalkohol), 1-Nonanol (Pel- argonalkohol) , 1-Decanol (Caprinalkohol), 1-Undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Dodecanol (Lau- rylalkohol), 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol (Myristylalkohol), 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol (Ce- tylalkohol), 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol (Stearylalkohol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol (Erucylalkohol), 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-

Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Nonadecanol, 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-ol, 1-Heneicosanol, 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1-3-cis-Docosen-1-ol (Erucylalkohol), 1-3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol) sowie Mischungen dieser Alkohole eingesetzt. Erfindungsgemäß sind auch Guerbetalkohole und Oxoalkohole, beispielsweise C₁₃₋₁₅-Oxoalkohole oder Mischungen aus C₁₂₋₁₈-Alkoholen mit C₁₂₋₁₄-Alkoholen problemlos als Fettstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können aber auch Alkoholgemische eingesetzt werden, beispielsweise solche wie die durch Ethylenpolymerisation nach Ziegler hergestellten C₁₆₋₁₈-Alkohole. Spezielle Beispiele für Alkohole, die als Komponente b) eingesetzt werden können, sind die bereits obengenannten Alkohole sowie Laurylalkohol, Palmityl- und Stearylalkohol und Mischungen derselben.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper enthalten als Matrixmaterial in den Zellstegen einen oder mehrere C₁₀₋₃₀-Fettalkohole, vorzugsweise C₁₂₋₂₄-Fettalkohole unter besonderer Bevorzugung von 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol, 9-cis-Octadecen-1-ol, all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol, 1-Docosanol und deren Mischungen.

Als Matrixmaterial für die Zellstege lassen sich auch Fettsäuren einsetzen. Diese werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalosalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Fettstoff einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Spezies 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure). Selbstverständlich sind auch Tridecansäure, Pentadecansäure, Margarinsäure, Nonadecansäure, Erucasäure, Elaeostearinsäure und Arachidonsäure einsetzbar. Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettspaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Koskosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C₈, 6 Gew.-% C₁₀, 48 Gew.-% C₁₂, 18 Gew.-% C₁₄, 10 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 8 Gew.-% C₁₈·, 1 Gew.-% C₁₈·), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C₈, 5 Gew.-%

C_{10} , 50 Gew.-% C_{12} , 15 Gew.-% C_{14} , 7 Gew.-% C_{16} , 2 Gew.-% C_{18} , 15 Gew.-% $C_{18'}$, 1 Gew.-% $C_{18''}$), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C_{14} , 26 Gew.-% C_{16} , 2 Gew.-% $C_{16'}$, 2 Gew.-% C_{17} , 17 Gew.-% C_{18} , 44 Gew.-% $C_{18'}$, 3 Gew.-% $C_{18''}$, 1 Gew.-% $C_{18'''}$), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C_{14} , 28 Gew.-% C_{16} , 2 Gew.-% C_{17} , 63 Gew.-% C_{18} , 1 Gew.-% $C_{18'}$), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C_{12} , 3 Gew.-% C_{14} , 5 Gew.-% C_{16} , 6 Gew.-% $C_{16'}$, 1 Gew.-% C_{17} , 2 Gew.-% C_{18} , 70 Gew.-% $C_{18'}$, 10 Gew.-% $C_{18''}$, 0,5 Gew.-% $C_{18'''}$), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C_{12} , 2 Gew.-% C_{14} , 45 Gew.-% C_{16} , 2 Gew.-% C_{17} , 47 Gew.-% C_{18} , 1 Gew.-% $C_{18'}$) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C_{14} , 15 Gew.-% C_{16} , 5 Gew.-% C_{18} , 25 Gew.-% $C_{18'}$, 45 Gew.-% $C_{18''}$, 7 Gew.-% $C_{18'''}$).

Als Fettsäureester lassen sich die Ester von Fettsäuren mit Alkanolen, Diolen oder Polyolen einsetzen, wobei Fettsäurepolyolester bevorzugt sind. Als Fettsäurepolyolester kommen Mono- bzw. Diester von Fettsäuren mit bestimmten Polyolen in Betracht. Die Fettsäuren, die mit den Polyolen verestert werden, sind vorzugsweise gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, wobei bevorzugt die technisch anfallenden Gemische der Fettsäuren verwendet werden, beispielsweise die von Kokos-, Palmkern- oder Talgfett abgeleiteten Säuregemische. Insbesondere Säuren oder Gemische von Säuren mit 16 bis 18 C-Atomen wie beispielsweise Talgfettsäure sind zur Veresterung mit den mehrwertigen Alkoholen geeignet. Als Polyole, die mit den vorstehend genannten Fettsäuren verestert werden, kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Sorbitol, Trimethylopropan, Neopentylglycol, Ethylenglycol, Polyethylenglycole, Glycerin und Polyglycerine in Betracht.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sehen vor, daß als Polyol, das mit Fettsäure(n) verestert wird, Glycerin verwendet wird. Demzufolge sind erfindungsgemäß Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die Matrixmaterial für die Zellstege einen oder mehrerer Fettstoffe aus der Gruppe der Fettalkohole und Fettsäureglyceride enthalten. Besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper enthalten in den Zellstegen einen Fettstoff aus der Gruppe der Fettalkohole und Fettsäuremonoglyceride. Beispiele für solche bevorzugt eingesetzten Fettstoffe sind Glycerin-monostearinsäureester bzw. Glycerin-monopalmitinsäureester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß die festen Zwischenwände eine oder mehrere Substanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C, vorzugsweise aus der Gruppe der Paraffine, der Polyethylenglycole und der Fettstoffe, enthalten.

Weitere bevorzugte Materialien für die Zellstege der erfindungsgemäß Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper oder Bereiche hiervon sind insbesondere Polymere. Diese können entweder allein oder in Mischung mit anderen Inhaltsstoffen (also als Matrixmaterial) eingesetzt werden. Generell sind vollständig wasserlösliche Polymere im Hinblick auf den Anwendungsbereich der

erfindungsgemäßen Formkörper bevorzugt. Hierzu kann auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden.

Auch Biopolymere wie Gelatine, Stärke, Pektin, Alginate usw. können als Materialien für die festen Zellstege Verwendung finden.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000–>250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, deren Zellstege (oder Teile hiervon) aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: Aus ca. 20–30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000–150.000) und 70–80% verzweigtkettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000–2.000.000), daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300–1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1500–12000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung von festen Schaumstrukturen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Brutt Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben

demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Formkörper auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Körper verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Formkörper als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einstülpkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einstülpkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einstülpvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht

stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette vereint werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosievorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Als optische Differenzierung kann neben der Form und einem mehrschichtigen Aufbau auch eine Einarbeitung von farbigen Partikeln, sogenannten Sprenkeln, in die Formkörper erfolgen. Hierbei kann beispielsweise ein weißer Formkörper homogen mit farbigen, beispielsweise blauen, roten,

grünen, gelben usw., Sprenkeln eingefärbt werden. Um eine homogene Verteilung der farbigen Sprenkel über die gesamte Tablette und damit einen visuell attraktiven Formkörper bereitzustellen, sollte die Menge an Farbsprenkeln und ihre Teilchengröße dem übrigen Vorgemisch, das die Formkörpermatrix bildet, aus welcher die Sprenkel optisch hervortreten, angepaßt werden. Weist eine Tablettiermischung beispielsweise ein Kornspektrum von 200 bis 1800 µm auf, so erzielen Sprenkel, die sich im gleichen oder größeren Kornspektrum bewegen, erst oberhalb eines Schwellenwertes von ≥ 6 Gew.-%, bezogen auf die Tablettiermischung, eine homogene Verteilung. Geringere Mengen führen dann zu optisch unschöner Häufung von Sprenkeln in einigen Formkörperebereichen, während andere Bereiche nahezu ungesprenkelt bleiben. Um auch bei niedrigeren Einsatzkonzentrationen an eingefärbten Partikeln einen homogenen Eindruck zu erzielen, empfiehlt es sich, die Teilchengröße der Farbsprenkel-Partikel zu reduzieren. So wird in vorstehendem Beispiel der Tablettiermischung im Kornspektrum von 200 bis 1800 µm schon mit 2 bis 3 Gew.-% Farbsprenkelpartikeln eine homogene Verteilung der Sprenkel erreicht, wenn diese Teilchengrößen zwischen 200 und 800 µm aufweisen.

Durch eine homogene Sprenkelung, die in der vorstehend beschriebenen Weise durch Anpassung der Sprenkelpartikelgröße und -menge an das Vorgemisch erreicht werden kann, läßt sich auch ein Schichtaufbau der Formkörper visualisieren. Auf diese Weise sind zwei- oder mehrschichtige Formkörper herstellbar, deren eine Schicht ungefärbt ist, während eine zweite Schicht durch Sprenkel optisch hervorgehoben wird. Dieses Konzept kann beispielsweise auch auf dreischichtige Tabletten übertragen werden, in denen eine Schicht ungefärbt, die zweite gesprenkelt und die dritte durchgefärbt ist. Neben der Einfärbung von Schichten können beispielsweise auch Kerne oder andere Teilbereiche in Kern-Manteltabletten, Ringkerntabletten oder Punkttabletten eingefärbt oder eingesprenkelt werden. Bei der Variation dieser Realisierungsmöglichkeiten zur optischen Differenzierung sind dem Fachmann kaum Grenzen gesetzt.

Bei mehrphasigen Formkörpern sind erfindungsgemäß Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Phasen die Form von Schichten aufweisen.

Neben dem „klassischen“ Schichtaufbau lassen sich erfindungsgemäß mannigfaltige andere Formen realisieren, worin ein Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt. So sind beispielsweise auch erfindungsgemäß Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen mindestens eine Phase eine Kavität umfasst, in der eine andere Phase mindestens anteilsweise eingebettet ist.

Die Kavität der Formkörper kann dabei jedwede Form aufweisen. Sie kann den Formkörper durchteilen, d.h. eine Öffnung an Ober- und Unterseite des Formkörpers aufweisen, sie kann aber auch eine nicht durch den gesamten Formkörper gehende Kavität sein, deren Öffnung nur an einer Formkörperseite sichtbar ist.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achtseckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasten“) Kanten bevorzugt.

Auch die Form der Kavität kann in weiten Grenzen frei gewählt werden. Aus Gründen der Verfahrensökonomie haben sich durchgehende Löcher, deren Öffnungen an einander gegenüberliegenden Flächen der Formkörper liegen, und Mulden mit einer Öffnung an einer Formkörperseite bewährt. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern weist die Kavität die Form eines durchgehenden Loches auf, dessen Öffnungen sich an zwei gegenüberliegenden Formkörperflächen befinden. Die Form eines solchen durchgehenden Lochs kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen das durchgehende Loch kreisrunde, ellipsenförmige, dreieckige, rechteckige, quadratische, fünfeckige, sechseckige, siebeneckige oder achtseckige Horizontalschnitte aufweist. Auch völlig irreguläre Lochformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind im Falle von eckigen Löchern solche mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

Die vorstehend genannten geometrischen Realisierungsformen lassen sich beliebig miteinander kombinieren. So können Formkörper mit rechteckiger oder quadratischer Grundfläche und kreisrunden Löchern ebenso hergestellt werden wie runde Formkörper mit achtseckigen Löchern, wobei der Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten keine Grenzen gesetzt sind. Aus Gründen der Verfahrensökonomie und des ästhetischen Verbraucherempfindens sind Formkörper mit Loch besonders bevorzugt, bei denen die Formkörpergrundfläche und der Lochquerschnitt die gleiche geometrische Form haben, beispielsweise Formkörper mit quadratischer Grundfläche und zentral eingearbeitetem quadratischem Loch. Besonders bevorzugt sind hierbei Ringformkörper, d.h. kreisrunde Formkörper mit kreisrundem Loch.

Wenn das o.g. Prinzip des an zwei gegenüberliegenden Formkörperseiten offenen Lochs auf eine Öffnung reduziert wird, gelangt man zu Muldenformkörpern. Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Kavität die Form einer Mulde aufweist, sind ebenfalls bevorzugt. Wie bei den „Lochformkörpern“ können die erfindungsgemäßen Formkörper auch bei dieser Ausführungsform jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylinder-

segmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achtseitig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasten“) Kanten bevorzugt.

Auch die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylinderversegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achtseitig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

Die Größe der Mulde oder des durchgehenden Loches im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, ob die Kavität eine weitere Formkörperphase enthalten soll und ob eine geringere oder größere Menge an weiterer Phase gewünscht ist, kann die Größe der Kavität variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis von Formkörper zu Kavität 2:1 bis 100:1, vorzugsweise 3:1 bis 80:1, besonders bevorzugt 4:1 bis 50:1 und insbesondere 5:1 bis 30:1, beträgt.

Ähnliche Aussagen lassen sich zu den Oberflächenanteilen machen, die der Formkörper mit der Kavität („Formkörper“) bzw. die Öffnungsfläche der Kavität an der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmachen. Hier sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Fläche der Öffnung(en) der Kavität(en) 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmacht.

Im Falle mehrphasiger Formkörper mit Kavität kann jede der denkbaren Möglichkeiten erfindungsgemäß realisiert werden, d.h. Es sind erfindungsgemäß zweiphasige Formkörper herstellbar, bei denen die Phase mit der Kavität aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden, während die Füllung der Kavität durch eine andere Herstelltechnologie entstanden ist. Weiterhin ist der genau umgekehrte Fall möglich, ein Formkörper, bei dem die Phase mit der Kavität durch Pressen, Gießen, Sintern usw. hergestellt wurde und die Füllung der Kavität aus aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden. Nicht zuletzt sind selbstverständlich auch erfindungsgemäß Formkörper herstellbar, bei denen sowohl die Phase mit der Kavität als auch die Füllung der Kavität aus aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden.

Mehrphasige Formkörper lassen sich erfindungsgemäß auch dadurch realisieren, daß die Phase, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden, als eine Art „Matrix“ dient, in der Partikel, welche die andere Phase bilden, suspendiert vorliegen. Hier ist es optisch besonders reizvoll, wenn die eingebetteten Partikel eine Größe im Bereich von mehreren Millimetern aufweisen, beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 mm, vorzugsweise von 2 bis 7 mm und insbesondere von 2,5 bis 5 mm. Solche Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, in denen eine Phase aus gasgefüllten, von festen Zwischenwänden umgebenen Zellen besteht, in der die andere(n) Phase(n) eingebettet sind, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Insbesondere bevorzugt sind hierbei Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die in der aus gasgefüllten, von festen Zwischenwänden umgebenen Zellen bestehenden Phase eingebettete Phase aus partikelförmigen Feststoffen besteht.

Im Falle der mehrphasigen Formkörper kann eine erfindungsgemäße Formkörperphase mit weiteren nicht-erfindungsgemäßen Formkörperphasen kombiniert werden, die durch herkömmliche Technologien hergestellt wurden. Beispielsweise sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die nicht aufgeschäumte Phase ein verpreßter Teil ist.

Bevorzugt sind aber auch Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen die nicht aufgeschäumte Schicht ein nicht-verpreßter Teil ist. Unter diesen besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen die nicht aufgeschäumte Schicht ein gesinterter Teil ist, oder noch weiter bevorzugt, Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen die nicht aufgeschäumte Schicht ein gegossener Teil ist.

Bei allen Kombination aus erfindungsgemäßer Phase mit nicht-erfindungsgemäßer Phase sind generell Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Gewichtsverhältnis zwischen aufgeschäumter und nicht aufgeschäumter Phase im Bereich von 30:1 bis 1:50, vorzugsweise von 5:1 bis 1:30 und insbesondere von 1:1 bis 1:10 liegt.

Analog sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis zwischen aufgeschäumter und nicht aufgeschäumter Phase im Bereich von 50:1 bis 1:20, vorzugsweise von 10:1 bis 1:10, besonders bevorzugt von 5:1 bis 1:5 und insbesondere von 4:1 bis 1:2 liegt.

In Abhängigkeit von der Wahl der Inhaltsstoffe kann bei mehrphasigen Formkörpern eine kontrollierte Freisetzung von Inhaltsstoffen durch die Steuerung der Lösegeschwindigkeit einzelner Phasen erreicht werden. Hier sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen sich die aufgeschäumte(n) Phase(n) schneller löst/lösen als die nicht aufgeschäumte(n) Phase(n).

Besonders bevorzugt ist es hierbei, wenn mindestens 50 Gew.-% der aufgeschäumten Phase(n) aufgelöst sind, wenn maximal 10 Gew.-% der nicht aufgeschäumten Phase(n) gelöst sind.

Alternativ kann die aufgeschäumte Phase auch löseverzögert werden. Hier sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen sich die aufgeschäumte(n) Phase(n) langsamer löst/lösen als die nicht aufgeschäumte(n) Phase(n), wobei besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper dadurch gekennzeichnet sind, daß mindestens 50 Gew.-% der nicht-aufgeschäumten Phase(n) aufgelöst sind, wenn maximal 10 Gew.-% der aufgeschäumten Phase(n) gelöst sind.

Weitere Einzelheiten zu physikalischen Parametern der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sowie Angaben zur Herstellung finden sich weiter unten. Es folgt eine Darstellung der bevorzugten Inhaltsstoffe der Formkörper, die sowohl in der aufgeschäumten Phase als auch in optional nicht-aufgeschäumten Phasen beinhaltet sein können..

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und –wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate. Generell sind dabei erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Formkörpers, enthalten.

Die Gerüststoffe wurden weiter oben ausführlich beschrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Formkörpers, enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriposphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% uns insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Formkörpers, enthalten.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonate, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenann-

ten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat. In besonders bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern sind Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Formkörpers, enthalten.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e). In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht für Waschmitteltabletten Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden und für Reinigungsmitteltabletten nichtionische Tenside. Der Gesamtensidgehalt der Formkörper liegt im Falle von Waschmitteltabletten bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind, während Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise unter 5 Gew.-% Tensid(e) enthalten. Die Tenside wurden ebenfalls weiter oben ausführlich beschrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Waschmitteltabletten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% uns insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfin-

dung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Im Falle von Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die Gesamtensidengehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Formkörpers, aufweisen.

Umgekehrt sind bei Textilwaschmitteln erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e) enthalten und Gesamtensidengehalte oberhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 10 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, aufweisen.

Wie bereits erwähnt, beschränkt sich der Einsatz von Tensiden bei Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise auf den Einsatz nichtionischer Tenside in geringen Mengen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Reinigungsmitteltabletten einzusetzende Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper Gesamtensidengehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, aufweist. Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper für das maschinellen Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Diese wurden weiter oben ausführlich beschrieben.

Um den Zerfall von Formkörpern zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in die Formkörperr einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht. Enthält nur der Formkörper Desintegrationshilfsmittel, so beziehen sich die genannten Angaben nur auf das Gewicht des Formkörpers.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Brutt Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders be-

vorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischenen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **WO98/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung **Arbocel® TF-30-HG** von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompakter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpereigengewicht.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können darüber hinaus sowohl im Formkörper als auch in der Kavität ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbil-

dung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate bevorzugt sein.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalosalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Aminosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

Bleichmittel und Bleichaktivatoren, die wichtige Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind, wurden weiter oben beschrieben. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Formkörper Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Formkörpers

Masse, enthält, sind eine erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Es ist ebenfalls bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Formkörper Bleichaktivatoren enthalten. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der Formkörper Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Formkörpers, enthält, sind ebenfalls bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper können insbesondere in der aufgeschäumten Phase zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, die bereits weiter oben beschrieben wurden. In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Formkörper Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Formkörpers.

Neben den vorstehend genannten Inhaltsstoffen bieten sich weitere Substanzklassen zur Inkorporation in Wasch- und Reinigungsmittel an. So sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Formkörper weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, enthält.

Neben den genannten Bestandteilen Builder, Tensid, Desintegrationshilfsmittel Bleichmittel und Bleichaktivator können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhbitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten. Enzyme, Farbstoffe und Duftstoffe wurden bereits oben ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können einen oder mehrere optische(n) Aufheller enthalten. Diese Stoffe, die auch "Weißtöner" genannt werden, werden in modernen Waschmittel eingesetzt, da sogar frisch gewaschene und gebleichte weiße Wäsche einen leichten Gelbstich aufweist. Optische Aufheller sind organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Die Emission

dieses blauen Lichts ergänzt die "Lücke" im vom Textil reflektierten Licht, so daß ein mit optischem Aufheller behandeltes Textil dem Auge weißer und heller erscheint. Da der Wirkungsmechanismus von Aufhellern deren Aufziehen auf die Fasern voraussetzt, unterscheidet man je nach "anzufärbenden" Fasern beispielsweise Aufheller für Baumwolle, Polyamid- oder Polyesterfasern. Die handelsüblichen für die Inkorporation in Waschmittel geeigneten Aufheller gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an. Der Stilben-, der Diphenylstilben-, der Cumarin-Chinolin-, der Diphenylpyrazolingruppe und der Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Ein Überblick über gängige Aufheller ist beispielsweise in **G. Jakobi, A. Löhr "Detergents and Textile Washing", VCH-Verlag, Weinheim, 1987, Seiten 94 bis 100**, zu finden. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[(4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykoterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der

Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eignen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungiostatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarlylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechnine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Die Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen

sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbartigkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügels der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

In erfindungsgemäßen Formkörpern, die aus mehreren Phasen bestehen, können die Inhaltsstoffe auf die einzelnen Phasen aufgeteilt und dadurch voneinander getrennt werden. Besitzen diese Formkörper einen aufgeschäumten und einem nicht-aufgeschäumten Teil, so sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der aufgeschäumte Teil mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Enzyme, Tenside, soil-release-Polymere, Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmittel und Mischungen hieraus, enthält.

Wie bereits erwähnt, lassen sich mehrphasige Formkörper zur Wirkstofftrennung nutzen. Insbesondere bei bestimmten Wirkstoffkombinationen ist die Trennung vorteilhaft. Die nachstehenden Ausführungen werden der verbalen Trennung halber für mehrphasige Formkörper aus aufgeschäumter und nicht-aufgeschäumter Phase gemacht, gelten aber mutatis mutandis auch für Formkörper aus mehreren aufgeschäumten Phasen.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der aufgeschäumte Teil oder der nicht-aufgeschäumte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers Bleichaktivatoren enthält.

Auch Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen der aufgeschäumte Teil oder der nicht-aufgeschäumte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers Enzyme enthält, sind erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsformen, wie auch Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der aufgeschäumte Teil oder der nicht-aufgeschäumte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers verformbare Masse Korrosionsschutzmittel enthält.

Nicht zuletzt sind auch Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen der aufgeschäumte Teil oder der nicht-aufgeschäumte Teil Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, unter besonderer Bevorzugung alkoxylierter Alkohole mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Alkylenoxideinheiten, enthält sowie Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der aufgeschäumte Teil oder der nicht-aufgeschäumte Teil denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten, bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, bei dem eine Schmelze, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, bei Temperaturen oberhalb von 25°C mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und aufgeschäumt und danach erstarrten gelassen wird.

Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das vorstehend beschriebe Aufschmelzen einer schmelzbaren Substanz (vorstehend auch als Matrixmaterial für die Zellstege bezeichnet), die selbst Aktivsubstanz sein kann, die optionale Zugabe (weiterer) Aktivsubstanz in fester oder flüssiger Form und die Beaufschlagung mit einem oder mehreren gasförmigen Medien unter Bildung einer Schaumstruktur, die durch Abkühlung in einen festen Schaum überführt wird. Die als Matrixmaterialien und als optionale Aktivsubstanzen geeigneten Stoffe wurden vorstehend ausführlich beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, bei dem eine Lösung, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und aufgeschäumt wird, wobei Formkörper gebildet werden, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden.

Im Gegensatz zum vorstehend beschriebenen Verfahren wird hier keine Schmelze als Ausgangspunkt gewählt, sondern eine Lösung. Geeignete Stoffe – insbesondere Polymere – und geeignete Lösungsmittel wurden ebenfalls weiter oben ausführlich beschrieben.

Werden Verfahrensvarianten gewählt, die von Lösungen ausgehen, so sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Bildung der festen Zwischenwände durch Verdampfung von Lösungsmittel erfolgt bzw. unterstützt wird.

Auch eine reaktive Zellstrukturbildung ist realisierbar, so daß Verfahren, bei denen die Bildung der festen Zwischenwände durch Reaktion von Lösungsmittel und gasförmigem Medium erfolgt bzw. unterstützt wird, ebenfalls bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Formkörper, das durch die Schritte

- a) Herstellung von Formkörpern durch an sich bekannte Verfahren,
- b) Beaufschlagung einer Lösung, Suspension, Emulsion oder Schmelze, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium, wobei Formkörper gebildet werden, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden,
- c) Vereinigen der in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper gekennzeichnet ist.

In diesen Verfahren werden die erfindungsgemäßen Formkörper als eine Phase mehrphasiger Formkörper bereitgestellt. Die Herstellung der Formkörper in Schritt a) erfolgt in bevorzugten Varianten dieses Verfahrens durch Extrudieren, Pelletieren, Verpressen, Sintern, Gießen, Spritzgießen, Tiefziehen, Strangpressen oder Auswalzen. Diese Verfahren und Formkörper, die durch diese Verfahren gewonnen werden, sind im Stand der Technik bekannt.

Die Verbindung der erfindungsgemäßen Formkörper mit den herkömmlichen Formkörpern in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens geschieht vorzugsweise durch Aneinanderfügen und/oder das Ineinanderfügen, wobei gegebenenfalls Haftvermittler auf die Kontaktflächen zwischen den Teilen aufgetragen werden.

Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf zweiphasige Formkörper beschränkt, vielmehr können auch drei-, vier- und fünfphasige bis hin zu noch höherphasigen Formkörpern hergestellt werden. Erfindungsgemäße Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß mehrere nicht-aufgeschäumte Formkörper mit einem oder mehreren aufgeschäumten Formkörpern verbunden werden, sind daher ebenfalls bevorzugt.

Nicht zuletzt ist auch ein Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Formkörper, das durch die Schritte

- a) Beaufschlagung einer Lösung, Suspension, Emulsion oder Schmelze, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium, wobei Formkörper gebildet werden, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden,
- b) Beaufschlagung einer weiteren Lösung oder Schmelze, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium, wobei Formkörper gebildet werden, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden,
- c) Vereinigen der in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper gekennzeichnet ist, ein weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Wie bereits weiter oben ausführlich dargelegt, sind die Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen mehrphasigen Formkörper vorzugsweise nicht homogen über den gesamten Formkörper gleich verteilt, sondern in bestimmten Phasen vorwiegend oder ausschließlich konzentriert. Verfahren, bei denen die Zusammensetzung der in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper unterschiedlich ist, sind daher besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, wobei besonders bevorzugt ist, daß die in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper unterschiedliche Aktivsubstanz(en) enthalten.

Es ist aber auch möglich, die Zusammensetzung der Formkörperteile identisch zu wählen, um so aufgrund der Konfektionierung Effekte zur kontrollierten Freisetzung ausnutzen zu können. Verfahren, in denen die Zusammensetzung der in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper identisch ist, sind erfindungsgemäß daher ebenfalls ausführbar.

Besonders reizvoll ist diese Ausgestaltungsform, wenn man zwei (oder mehr) erfindungsgemäße Formkörper zu einem Formkörper vereint, der zwei (oder mehr) Phasen besitzt, welche aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden und in der die partikelförmigen Feststoffe verteilt sind. Bei solchen Formkörpern werden besondere optische Effekte durch unterschiedliche Porengrößen erzielt. Deshalb sind auch Verfahren, bei denen sich die in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper in ihren mittleren Porengrößen unterscheiden, bevorzugt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Formkörper, welches durch die Schritte

- a) Beaufschlagung einer Lösung, Suspension, Emulsion oder Schmelze, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium,
- b) Einarbeiten von partikelförmigen Feststoffen in den im Schritt a) gebildeten Schaum,

c) Abkühlung und/oder Aushärtung, wobei eine Formkörpermatrix gebildet wird, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden und in der die partikelförmigen Feststoffe verteilt sind gekennzeichnet ist.

Hierbei sind wiederum Verfahren bevorzugt, bei denen die in Schritt b) eingearbeiteten Feststoffe aus der Gruppe der Granulate, Agglomerate, Extrudate, Kompaktate oder Pellets stammen und Teilchengrößen von 400 bis 3000 µm, vorzugsweise von 600 bis 2500 µm und insbesondere von 800 bis 2000 µm aufweisen.

Alternativ kann eine optisch unauffällige Einarbeitung von Partikeln gewünscht sein, so daß die Partikel innerhalb der Schaumstruktur optisch nicht hervortreten. Hier sind Verfahren bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die in Schritt b) eingearbeiteten Feststoffe Teilchengrößen von 50 bis 600 µm, vorzugsweise von 100 bis 500 µm und insbesondere von 200 bis 400 µm aufweisen.

Die weiter oben beschriebenen bevorzugten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-formkörper, deren Zellstege mindestens anteilsweise aus wasserlöslichen Polymeren bestehen, lassen sich nach einem weiteren Verfahren herstellen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Herstellverfahren für die bevorzugten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-formkörper in Form fester Schäume. Dieses Verfahren zur Herstellung von Schäumen durch Beaufschlagung einer Lösung, Schmelze, Emulsion oder Suspension, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium und Aufschäumen, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, Schmelze, Suspension oder Emulsion bezogen auf ihr Gewicht

- a) 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymere,
- b) 10 bis 59,99 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside,
- c) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfs- und/oder Füllstoffe
- d) 0,01 bis 30 Gew.-% eines Aufschäumgases (Treibmittels) enthält.

Die Inhaltsstoffe a) bis c) wurden vorstehend ausführlich beschrieben. Als Inhaltsstoff d) zum Aufschäumen können beliebige Gase oder Gasgemische eingesetzt werden. Beispiele für in der Technik eingesetzte Gase sind Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase und Edelgasgemische wie beispielsweise Helium, Neon, Argon und deren Mischungen, Kohlendioxid usw.. Aus Kostengründen wird erfindungsgemäß vorzugsweise Luft als Aufschäumgas eingesetzt. Wenn die aufzuschäu-

menden Komponenten oxidationsstabil sind, kann das gasförmige Medium auch ganz oder teilweise aus Ozon bestehen, wodurch oxidativ zerstörbare Verunreinigungen oder Verfärbungen in den aufzuschäumenden Medien beseitigt oder ein Keimbefall dieser Komponenten verhindert werden können.

Auch leichtflüchtige Verbindungen können als Aufschäumgase genutzt werden. Hier kommen beispielsweise niedere Ether wie Dimethylether und Diethylether in Betracht. Auch die aus Spraydosen bekannten Treibmittel wie Propan oder Butan sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aufschäumgas geeignet. Entscheidend ist bei der Eignung als Inhaltsstoff d) lediglich, daß die Substanz bei den Verarbeitungsbedingungen Hohlräume erzeugen und damit Schaumstrukturen aus der Mischung der Inhaltsstoffe ausbilden kann.

In bevorzugten Verfahren werden als Treibmittel bei Raumtemperatur gasförmige Stoffe aus der Gruppe Kohlendioxid, Stickstoff, Distickstoffoxid, Propan, Butan, Dimethylether und deren Mischungen, in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,25 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der Lösung, Schmelze, Emulsion oder Suspension, eingesetzt.

Selbstverständlich können auch Stoffe eingesetzt werden, welche unter den Arbeitsbedingungen des Herstellverfahrens Gase freisetzen. Hier bieten sich beispielsweise Natriumhydrogencarbonat, paa-Toluolsulfonylhydrazid, 4,4'-Oxybis(benzolsulfonylhydrazid) oder Gemische aus Säuren und Hydrogencarbonaten an. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen als Treibmittel bei Raumtemperatur feste Stoffe, welche bei der Extrusionstemperatur Gase freisetzen, in Mengen von 0,5-10 Gew.-%, vorzugsweise 1-7,5 Gew.% jeweils bezogen auf die Masse des Polymers bzw. des Polymergemischs eingesetzt werden.

Zur Erzeugung der Schäume wird in bevorzugten Ausführungsformen das gasförmige Medium in Flüssigkeiten eingeblasen, oder man erreicht die Aufschäumung durch heftiges Schlagen, Schütteln, Verspritzen oder Rühren von Flüssigkeit in der betreffenden Gasatmosphäre. Aufgrund der leichteren und besser kontrollier- und durchführbaren Aufschäumung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Schaumerzeugung durch das Einblasen des gasförmigen Mediums („Begasung“) gegenüber den anderen Varianten deutlich bevorzugt. Die Begasung erfolgt dabei je nach gewünschter Verfahrensvariante kontinuierlich oder diskontinuierlich über Lochplatten, Sinterscheiben, Siebeinsätze, Venturidüsen, Inline-Mischer, Homogenisatoren oder andere übliche Systeme. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind auch selbstaufschäumenden Systeme, bei denen das aufschäumende Gas durch chemische Reaktion der Komponenten untereinander gebildet wird, bevorzugt. Noch bevor der Schaum kollabiert, erstarren die flüssigen, halbflüssigen oder hochviskosen Zellstege zu Feststoffen, wodurch der Schaum stabilisiert und ein „fester Schaum“ gebildet wird.

Als aufzuschäumende Flüssigkeit bieten sich Lösungen, Dispersionen, Emulsionen oder Schmelzen an, wobei letztere im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind.

Alternativ können auch höher viskose Systeme aufgeschäumt werden, was bis hin zur Schaumbildung aus plastischen Massen gehen kann. Im letzteren Fall empfiehlt es sich, die Mischung der Inhaltsstoffe a) bis c) in einem Extruder zu plastifizieren und dem Extruderausgang unter Beaufschlagung mit Treibmittel zuzuleiten. Dieses Verfahren liefert stabile Schäume und erfordert nicht, daß die Rohstoffmischung aufgeschmolzen, gelöst oder dispergiert werden muß.

Die erfindungsgemäßen Schäume können im Anschluß an die Herstellung in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung bereits als fertiges Wasch- oder Reinigungsmittel verpackt und verkauft werden, es ist aber auch möglich, sie mit anderen Bestandteilen zu einem zusammengesetzten Wasch- oder Reinigungsmittel zu konfektionieren. Erfindungsgemäße Schäume mit offener Zellstruktur können darüberhinaus als Trägermaterial für weitere Inhaltsstoffe dienen. So ist die Absorption von Niotensiden, Duftstoffen, Paraffin- oder Silikonölen oder anderen flüssigen Substanzen in die erfindungsgemäßen Schäume problemlos möglich. Hierbei beträgt die Menge an aufgenommener Substanz beispielsweise 20 bis 1000 Gew.-% Additiv, bezogen auf den unadditivierten Schaum.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von festen Schäumen als Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper oder Bestandteil davon.

In anderen Worten ist die Verwendung von Formkörpern, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden, als Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper oder Bestandteil davon ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Verwendung dieser Formkörper oder Formkörperbestandteile als Wasch- oder Reinigungsmittel besitzt gegenüber herkömmlichen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern mannigfaltige Vorteile. So kann die Lösegeschwindigkeit nahezu beliebig gestaltet werden, was bei Formkörpern, die mittels herkömmlicher Preßtechnologie hergestellt werden, schwierig ist. Auch lassen sich beliebige geometrische Formen realisieren, wodurch völlig neue Formen möglich sind, die auch Überschneidungen aufweisen können, was das Verfahren der Preßtechnologie ebenfalls verbietet. Nicht zuletzt sind die Verfahrensvorteile beträchtlich, da die Verarbeitbarkeit von Schäumen aufgrund ihrer gegenüber Gelen oder Flüssigkeiten niedrigeren Viskositäten besser ist. Über die Wahl der Materialien für die Zellstege sind nicht zuletzt auch elastisch reversibel kompressible Strukturen herstellbar, die eine hohe Differenzierung gegenüber Mitbewerberprodukten ermöglichen.

Beispiele:

Die unten angegebenen Mischungen wurden in einem Brabender Doppelschneckenkneter (DSK) 42/7 verarbeitet. Der DSK arbeitet mit gegenläufigen Schnecken wodurch eine extrem gute Durchmischung gewährleistet wird. Die Temperaturen zur Verarbeitung der Mischungen betragen in den drei vorhandenen Zonen entlang der Schnecke 140°C und 147°C in der Austrittsdüse. Die Mischungen wurden bei 50 U/min durch eine Strangdüse extrudiert. Der Durchmesser der Düse betrug 4mm die entsprechend geschäumten Stränge wiesen einen Durchmesser von mehr als 5 mm (Schaum 1, und 2) auf.

Schaum 1:

Mowiol® 4/88	61,3 %
Glycerin	5,1%
Sorbit	5,0%
Aerosil® R972	0,4%
Stearinsäure	0,2%
PEG 400	5,0%
Natriumsulfat	23,0%

Schaum 2:

Mowiol® 8/88	42,5 %
Mowiol® 4/88	42,5 %
Glycerin	4,3%
Sorbit	2,6 %
Dest. Wasser	0,5 %
Aerosil® R972	0,5 %
Stearinsäure	0,3 %
Natriumhydrogencarbonat	6,8%

Schaum 3

Die Verarbeitungstemperaturen müssen je nach ausgewähltem Treibmittel höher gewählt werden, im Falle des Schaum 3 sind Temperaturen von 180-190°C an der Austrittsdüse des Extruders erforderlich. Das geschäumte Polymer muß bei diesen Temperaturen anschließend rasch abgekühlt

werden, da ansonsten der Schaum kollabiert. Dies kann z.B. durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff oder anderen Kühlmitteln geschehen, in denen der Polyvinylalkohol nicht löslich oder nur schlecht löslich ist, wie z.B. mit festem Kohlendioxid gekühltes Ethanol, Cyclohexanol, Diethylether, Ethylenglykol etc (Mischungsverhältnis: 30% Kohlendioxid : 70% Lösemittel).

Mowiol® 4/88 (PVA)	78,5%
Glycerin	6,9%
Sorbit	5,6%
Schaummittel (äquimolares Gemisch aus Citronensäure+Natrium- Hydrogencarbonat)	9,0%

Patentansprüche:

1. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, umfassend Feststoff(e) und Gas(e) sowie gegebenenfalls andere Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Formkörper aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden.
2. Mehrphasiger Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine Phase des Formkörpers Feststoff(e) und Gas(e) sowie gegebenenfalls andere Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile umfaßt, wobei diese Phase aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden.
3. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des mittleren Durchmessers der gasgefüllten Zellen zum mittleren Durchmesser der festen Zwischenwände mindestens 1:2, vorzugsweise mindestens 5:1, besonders bevorzugt mindestens 10:1 und insbesondere mehr als 20:1 beträgt.
4. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Durchmesser der gasgefüllten Zellen 0,005 bis 5 mm, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 mm und insbesondere 0,1 bis 0,3 mm beträgt.
5. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Durchmesser der festen Zwischenwände 0,001 bis 2 mm, vorzugsweise 0,005 bis 0,3 mm und insbesondere 0,01 bis 0,1 mm beträgt.
6. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen der gasgefüllten Zellen mindestens 50 Vol.-%, vorzugsweise mindestens 60 Vol.-% und insbesondere mindestens 70 Vol.-% des Gesamtvolumens des Formkörpers bzw. der Phase ausmacht.
7. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper bzw. die Phase eine Dichte von 0,01 bis 1,0 gcm^{-3} , vorzugsweise von 0,05 bis 0,7 gcm^{-3} und insbesondere von 0,1 bis 0,3 gcm^{-3} aufweist.
8. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gasgefüllten Zellen ein oder mehrere Gase aus der Gruppe der Edelgase, Kohlendioxid, Stickstoff, Distickstoffoxid, Sauerstoff, Ozon, Dimethylether und Luft enthalten.

9. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Zwischenwände einen oder mehrere Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltstoffe, vorzugsweise aus den Gruppen der Tenside, Gerüststoffe, Cobuilder, Polymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, optischen Aufheller, Farb- und Duftstoffe und/oder Desintegrationshilfsmittel enthalten.

10. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper (fester Schaum) nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch einen Gehalt von

- 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymere,
- 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside,
- 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfs- und/oder Füllstoffe.

11. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus:

- Polyacrylsäuren und deren Salzen
- Polymethacrylsäuren und deren Salzen
- Polyvinylpyrrolidon,
- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymeren,
- Celluloseethern
- Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen und ihren Copolymeren
- Pfropfcopolymeren aus Polyethylenglykolen und Vinylacetat
- Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- Alkylacrylamid/Acrysäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymeren und deren Salzen
- Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymeren und deren Salzen
- Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymeren und deren Salzen
- Copolymeren aus
 - ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
 - kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen

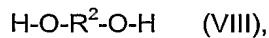
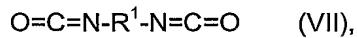
- xvi) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrysäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- xvii) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrysäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- xviii) Methacryloyethylbetalin/Methacrylat-Copolymere
- xix) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
- xx) Acrysäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere
- xxi) Ppropfpolymere aus Vinyl estern, Estern von Acrysäure oder Methacrysäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrysäure oder Methacrysäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglykolen
- xxii) gepropften Copolymere aus der Copolymerisation von
 - xx-i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - xx-ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- xxiii) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:
 - xxi-i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - xxi-i) ungesättigte Carbonsäuren,
 - xxi-iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols.

12. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus Homopolymeren von Vinylalkohol, Copolymeren von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren.

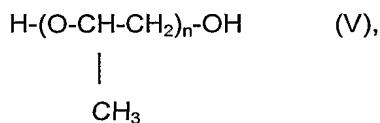
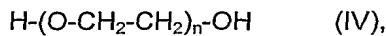
13. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyvinylalkohol ist, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

14. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyvinylalkohol ist, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 gmol⁻¹, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 gmol⁻¹ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 gmol⁻¹ liegt.

15. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus Polyurethanen aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II)

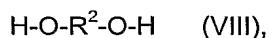
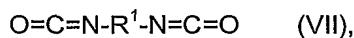


wobei die Diole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglykolen (II a) und/oder Polypropylenglykolen (II b)



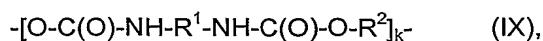
und R^1 sowie R^2 unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoff-Atomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.

16. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyurethan aus Diisocyanaten (VII) und Diolen (VIII) ist



wobei R^1 für eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen-, Pentylen-Gruppe oder für $-(\text{CH}_2)_6-$ oder für 2,4- bzw. $2,6-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$, oder für $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ oder für einen Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexenon) steht und R^2 ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 4$ bis 1999.

17. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyurethan ist, welches Struktureinheiten der Formel (IX) aufweist



in der R¹ für -(CH₂)₆- oder für 2,4- bzw. 2,6-C₆H₃-CH₃, oder für C₆H₄-CH₂-C₆H₄ steht und R² ausgewählt ist aus -CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)_n- oder -CH(CH₃)-CH₂-(O-CH(CH₃)-CH₂)_n-, wobei n eine Zahl von 5 bis 199 und k eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

18. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß er das/die wasserlösliche(n) Polymer(e) in Mengen von 45 bis 87,5 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 55 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%, enthält.
19. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß er als Inhaltsstoff b) 12,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 17,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside enthält.
20. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß er als Inhaltsstoff c) einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Farb- und Duftstoffe, Stellmittel, Bindemittel, Feuchthaltemittel und/oder Salze enthält.
21. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Zwischenwände eine oder mehrere Substanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50°C, vorzugsweise aus der Gruppe der Paraffine, der Polyethylenglycole und der Fettstoffe, enthalten.
22. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasen die Form von Schichten aufweisen.
23. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Phase eine Kavität umfaßt, in der eine andere Phase mindestens anteilsweise eingebettet ist.
24. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phase aus gasgefüllten, von festen Zwischenwänden umgebenen Zellen besteht, in der die andere(n) Phase(n) eingebettet sind.
25. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die in der aus gasgefüllten, von festen Zwischenwänden umgebenen Zellen bestehenden Phase eingebettete Phase aus partikelförmigen Feststoffen besteht.

26. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht aufgeschäumte Phase ein verpreßter Teil ist.
27. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht aufgeschäumte Schicht ein nicht-verpreßter Teil ist.
28. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht aufgeschäumte Schicht ein gesinterter Teil ist.
29. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht aufgeschäumte Schicht ein gegossener Teil ist.
30. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen aufgeschäumter und nicht aufgeschäumter Phase im Bereich von 30:1 bis 1:50, vorzugsweise von 5:1 bis 1:30 und insbesondere von 1:1 bis 1:10 liegt.
31. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis zwischen aufgeschäumter und nicht aufgeschäumter Phase im Bereich von 50:1 bis 1:20, vorzugsweise von 10:1 bis 1:10, besonders bevorzugt von 5:1 bis 1:5 und insbesondere von 4:1 bis 1:2 liegt.
32. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß sich die aufgeschäumte(n) Phase(n) schneller löst/lösen als die nicht aufgeschäumte(n) Phase(n).
33. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 Gew.-% der aufgeschäumten Phase(n) aufgelöst sind, wenn maximal 10 Gew.-% der nicht aufgeschäumten Phase(n) gelöst sind.
34. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß sich die aufgeschäumte(n) Phase(n) langsamer löst/lösen als die nicht aufgeschäumte(n) Phase(n).
35. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 Gew.-% der nicht-aufgeschäumten Phase(n) aufgelöst sind, wenn maximal 10 Gew.-% der aufgeschäumten Phase(n) gelöst sind.

36. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß der aufgeschäumte Teil mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Enzyme, Tenside, soil-release-Polymere, Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmittel und Mischungen hieraus, enthält.
37. Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Schmelze, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, bei Temperaturen oberhalb von 25°C mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und aufgeschäumt und danach erstarren gelassen wird.
38. Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Lösung, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium beaufschlagt und aufgeschäumt wird, wobei Formkörper gebildet werden, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden.
39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung der festen Zwischenwände durch Verdampfung von Lösungsmittel erfolgt bzw. unterstützt wird.
40. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung der festen Zwischenwände durch Reaktion von Lösungsmittel und gasförmigem Medium erfolgt bzw. unterstützt wird.
41. Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper in Schaumform durch Beaufschlagung einer Lösung, Schmelze, Emulsion oder Suspension, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium und Aufschäumen, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, Schmelze, Suspension oder Emulsion bezogen auf ihr Gewicht
 - a) 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymere,
 - b) 10 bis 59,99 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nicht-ionischen Tenside,
 - c) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfs- und/oder Füllstoffe
 - d) 0,01 bis 30 Gew.-% eines Aufschäumgases (Treibmittels) enthält.
42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel bei Raumtemperatur gasförmige Stoffe aus der Gruppe Kohlendioxid, Stickstoff, Distickstoffoxid, Propan, Butan, Dimethylether und deren Mischungen, in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,25

bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der Lösung, Schmelze, Emulsion oder Suspension, eingesetzt werden.

43. Verfahren nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel bei Raumtemperatur feste Stoffe, welche bei der Extrusionstemperatur Gase freisetzen, in Mengen von 0,5-10 Gew.-%, vorzugsweise 1-7,5 Gew.% jeweils bezogen auf die Masse des Polymers bzw. des Polymergemischs eingesetzt werden

44. Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Formkörper, **gekennzeichnet durch die Schritte**

- d) Herstellung von Formkörpern durch an sich bekannte Verfahren,
- e) Beaufschlagung einer Lösung, Suspension, Emulsion oder Schmelze, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium, wobei Formkörper gebildet werden, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden,
- f) Vereinigen der in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper.

45. Verfahren nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Formkörper in Schritt a) durch Extrudieren, Pelletieren, Verpressen, Sintern, Gießen, Spritzgießen, Tiefziehen, Strangpressen oder Auswalzen erfolgt.

46. Verfahren nach einem der Ansprüche 44 oder 45, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt c) das Aneinanderfügen und/oder das ineinanderfügen umfaßt, wobei gegebenenfalls Haftvermittler auf die Kontaktflächen zwischen den Teilen aufgetragen werden.

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 44 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere nicht-aufgeschäumte Formkörper mit einem oder mehreren aufgeschäumten Formkörpern verbunden werden.

48. Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Formkörper, **gekennzeichnet durch die Schritte**

- b) Beaufschlagung einer Lösung, Suspension, Emulsion oder Schmelze, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium, wobei Formkörper gebildet werden, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden,
- d) Beaufschlagung einer weiteren Lösung oder Schmelze, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium, wobei Formkörper gebildet werden, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden,
- e) Vereinigen der in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper.

49. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper unterschiedlich ist.
50. Verfahren nach einem der Ansprüche 49 oder 50, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper unterschiedliche Aktivsubstanz(en) enthalten.
51. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper identisch ist.
52. Verfahren nach Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, daß sich die in den Schritten a) und b) hergestellten Formkörper in ihren mittleren Porengrößen unterscheiden.
53. Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Formkörper, **gekennzeichnet durch die Schritte**
 - d) Beaufschlagung einer Lösung, Suspension, Emulsion oder Schmelze, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium,
 - e) Einarbeiten von partikelförmigen Feststoffen in den im Schritt a) gebildeten Schaum,
 - f) Abkühlung und/oder Aushärtung, wobei eine Formkörpermatrix gebildet wird, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden und in der die partikelförmigen Feststoffe verteilt sind.
54. Verfahren nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt b) eingearbeiteten Feststoffe aus der Gruppe der Granulate, Agglomerate, Extrudate, Kompaktate oder Pellets stammen und Teilchengrößen von 400 bis 3000 µm, vorzugsweise von 600 bis 2500 µm und insbesondere von 800 bis 2000 µm aufweisen.
55. Verfahren nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt b) eingearbeiteten Feststoffe Teilchengrößen von 50 bis 600 µm, vorzugsweise von 100 bis 500 µm und insbesondere von 200 bis 400 µm aufweisen.
56. Verwendung von festen Schäumen als Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper oder Bestandteil davon.
57. Verwendung von Formkörpern, die aus gasgefüllten Zellen (Poren) bestehen, welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden, als Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper oder Bestandteil davon.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/05193A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 194 172 A (MORONEY NATALIE M ET AL) 16 March 1993 (1993-03-16) column 4, line 23 -column 5, line 2 claim 1; examples ---	1,9, 19-21, 29, 36-39, 56,57
X	DE 21 15 912 A (HOFFMANN, KURT) 12 October 1972 (1972-10-12) page 1, paragraph 2 page 3 page 4, paragraph 3 page 5, paragraph A page 6, paragraph B figures ---	1,2,8, 22,37, 38,56,57

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

24 August 2001

05/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Giese, H-H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/05193

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 711 826 A (ISCON HYGIENE GMBH) 15 May 1996 (1996-05-15) claims 1,5 ----	1,37,56, 57
X	US 2 525 081 A (LYLE SCHULERUD ALBERT) 10 October 1950 (1950-10-10) column 1, line 54 -column 3, line 45; claims 1,4 ----	1,8,20, 37,56,57
X	DE 27 38 072 A (MUELLER FRIEDWALD) 8 March 1979 (1979-03-08) page 5, paragraph 2; claims 2,3,8,12 page 7, paragraph 2; figure 1 ----	1,8,29, 37,56,57
X	DE 198 26 430 A (KAPPUS SEIFEN GMBH RIESA & CO) 23 December 1999 (1999-12-23) column 1, line 24 - line 30 column 1, line 57 -column 2, line 9 claim 1 ----	1,8,37
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199917 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 1999-199183 XP002175794 & JP 11 043699 A (KAO CORP), 16 February 1999 (1999-02-16) abstract ----	1,8,56, 57
X	GB 978 192 A (MAZZONI G SPA) 16 December 1964 (1964-12-16) page 2, line 55 - line 64; claim 1 ----	1,8,56, 57
X	US 2 210 924 A (HOOD BEN B) 13 August 1940 (1940-08-13) column 1 -column 2, line 44 ----	1,57
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198447 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1984-291459 XP002175795 & JP 59 179635 A (HITACHI CHEM CO LTD), 12 October 1984 (1984-10-12) abstract ----	1,57
X	US 3 359 206 A (CRATSA STEVE N) 19 December 1967 (1967-12-19) column 1, line 26 -column 2, line 16; claim 1; figures 2,3 ----	1,56,57
X	EP 0 006 200 A (KAMMER MANFRED) 9 January 1980 (1980-01-09) claim 1 claims 2-5; figures ----	2,22,56, 57
A		44,48
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/05193

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 090 648 A (UNILEVER NV) 5 October 1983 (1983-10-05) page 1, line 9-16; claim 1; example 1 -----	37
A	US 5 895 780 A (STEPHENSON JOSEPH ET AL) 20 April 1999 (1999-04-20) claim 1 -----	1,56,57

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05193

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5194172	A 16-03-1993	AU 8633091 A	15-04-1992	BR 9106849 A	06-07-1993
		CA 2090237 A	14-03-1992	CN 1060678 A, B	29-04-1992
		DE 69110473 D	20-07-1995	DE 69110473 T	29-02-1996
		EG 20043 A	30-10-1997	EP 0548204 A	30-06-1993
		FI 931111 A	06-04-1993	IE 913219 A	25-02-1992
		JP 6500586 T	20-01-1994	JP 6500586 T	20-01-1994
		MX 9101049 A	04-05-1992	PT 98933 A	31-07-1992
		TR 25505 A	01-05-1993	WO 9205241 A	02-04-1992
DE 2115912	A 12-10-1972	NONE			
EP 0711826	A 15-05-1996	DE 4440142 A	15-05-1996	AT 193321 T	15-06-2000
		DE 59508387 D	29-06-2000		
US 2525081	A 10-10-1950	NONE			
DE 2738072	A 08-03-1979	NONE			
DE 19826430	A 23-12-1999	WO 9966022 A	23-12-1999	EP 1003830 A	31-05-2000
JP 11043699	A 16-02-1999	NONE			
GB 978192	A 16-12-1964	FR 1288435 A	06-08-1962		
US 2210924	A 13-08-1940	NONE			
JP 59179635	A 12-10-1984	JP 1665971 C	29-05-1992	JP 63065213 B	15-12-1988
US 3359206	A 19-12-1967	NONE			
EP 0006200	A 09-01-1980	DE 2825529 A	13-12-1979	AT 100 T	15-07-1981
EP 0090648	A 05-10-1983	BR 8301601 A	06-12-1983	CA 1209437 A	12-08-1986
		DE 3363897 D	10-07-1986	GB 2118058 A, B	26-10-1983
		JP 1365036 C	26-02-1987	JP 58208398 A	05-12-1983
		JP 61031752 B	22-07-1986	JP 90887 A	31-12-1987
US 5895780	A 20-04-1999	US 5602088 A	11-02-1997		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05193

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 194 172 A (MORONEY NATALIE M ET AL) 16. März 1993 (1993-03-16) Spalte 4, Zeile 23 -Spalte 5, Zeile 2 Anspruch 1; Beispiele ----	1, 9, 19-21, 29, 36-39, 56, 57
X	DE 21 15 912 A (HOFFMANN, KURT) 12. Oktober 1972 (1972-10-12) Seite 1, Absatz 2 Seite 3 Seite 4, Absatz 3 Seite 5, Absatz A Seite 6, Absatz B Abbildungen ----	1, 2, 8, 22, 37, 38, 56, 57

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. August 2001

05/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Giese, H-H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05193

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 711 826 A (ISCON HYGIENE GMBH) 15. Mai 1996 (1996-05-15) Ansprüche 1,5 ---	1,37,56, 57
X	US 2 525 081 A (LYLE SCHULERUD ALBERT) 10. Oktober 1950 (1950-10-10) Spalte 1, Zeile 54 -Spalte 3, Zeile 45; Ansprüche 1,4 ---	1,8,20, 37,56,57
X	DE 27 38 072 A (MUELLER FRIEDWALD) 8. März 1979 (1979-03-08) Seite 5, Absatz 2; Ansprüche 2,3,8,12 Seite 7, Absatz 2; Abbildung 1 ---	1,8,29, 37,56,57
X	DE 198 26 430 A (KAPPUS SEIFEN GMBH RIESA & CO) 23. Dezember 1999 (1999-12-23) Spalte 1, Zeile 24 - Zeile 30 Spalte 1, Zeile 57 -Spalte 2, Zeile 9 Anspruch 1 ---	1,8,37
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199917 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 1999-199183 XP002175794 & JP 11 043699 A (KAO CORP), 16. Februar 1999 (1999-02-16) Zusammenfassung ---	1,8,56, 57
X	GB 978 192 A (MAZZONI G SPA) 16. Dezember 1964 (1964-12-16) Seite 2, Zeile 55 - Zeile 64; Anspruch 1 ---	1,8,56, 57
X	US 2 210 924 A (HOOD BEN B) 13. August 1940 (1940-08-13) Spalte 1 -Spalte 2, Zeile 44 ---	1,57
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198447 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1984-291459 XP002175795 & JP 59 179635 A (HITACHI CHEM CO LTD), 12. Oktober 1984 (1984-10-12) Zusammenfassung ---	1,57
X	US 3 359 206 A (CRATSA STEVE N) 19. Dezember 1967 (1967-12-19) Spalte 1, Zeile 26 -Spalte 2, Zeile 16; Anspruch 1; Abbildungen 2,3 ---	1,56,57
X	EP 0 006 200 A (KAMMER MANFRED) 9. Januar 1980 (1980-01-09) Anspruch 1 Ansprüche 2-5; Abbildungen ---	2,22,56, 57
A		44,48
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05193

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 090 648 A (UNILEVER NV) 5. Oktober 1983 (1983-10-05) Seite 1, Zeile 9-16; Anspruch 1; Beispiel 1 ---	37
A	US 5 895 780 A (STEPHENSON JOSEPH ET AL) 20. April 1999 (1999-04-20) Anspruch 1 -----	1,56,57

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05193

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5194172	A 16-03-1993	AU 8633091 A		15-04-1992
		BR 9106849 A		06-07-1993
		CA 2090237 A		14-03-1992
		CN 1060678 A, B		29-04-1992
		DE 69110473 D		20-07-1995
		DE 69110473 T		29-02-1996
		EG 20043 A		30-10-1997
		EP 0548204 A		30-06-1993
		FI 931111 A		06-04-1993
		IE 913219 A		25-02-1992
		JP 6500586 T		20-01-1994
		MX 9101049 A		04-05-1992
		PT 98933 A		31-07-1992
		TR 25505 A		01-05-1993
		WO 9205241 A		02-04-1992
DE 2115912	A 12-10-1972	KEINE		
EP 0711826	A 15-05-1996	DE 4440142 A		15-05-1996
		AT 193321 T		15-06-2000
		DE 59508387 D		29-06-2000
US 2525081	A 10-10-1950	KEINE		
DE 2738072	A 08-03-1979	KEINE		
DE 19826430	A 23-12-1999	WO 9966022 A		23-12-1999
		EP 1003830 A		31-05-2000
JP 11043699	A 16-02-1999	KEINE		
GB 978192	A 16-12-1964	FR 1288435 A		06-08-1962
US 2210924	A 13-08-1940	KEINE		
JP 59179635	A 12-10-1984	JP 1665971 C		29-05-1992
		JP 63065213 B		15-12-1988
US 3359206	A 19-12-1967	KEINE		
EP 0006200	A 09-01-1980	DE 2825529 A		13-12-1979
		AT 100 T		15-07-1981
EP 0090648	A 05-10-1983	BR 8301601 A		06-12-1983
		CA 1209437 A		12-08-1986
		DE 3363897 D		10-07-1986
		GB 2118058 A, B		26-10-1983
		JP 1365036 C		26-02-1987
		JP 58208398 A		05-12-1983
		JP 61031752 B		22-07-1986
		MY 90887 A		31-12-1987
US 5895780	A 20-04-1999	US 5602088 A		11-02-1997